电化学阻抗谱导论

曹楚南 张鉴清 著

科 学 出 版 社
北 京

内 容 简 介

本书不同于一般电化学著作中对电化学阻抗谱的论述,系统地介绍了著者提出的关于不可逆电极过程的电化学阻抗谱理论,包括各种情况下的扩散阻抗和适用于研究腐蚀金属电极的混合电位下的阻抗谱理论,并详细介绍了电化学阻抗谱数据处理方法以及上述理论的应用实例。

本书适用于从事与电化学有关的科技工作者、相应专业的研究生和本科生阅读、参考。

图书在版编目(CIP)数据

电化学阻抗谱导论/曹楚南,张鉴清著.—北京:科学出版社,2002

ISBN 7-03-009854-6

Ⅰ.电… Ⅱ.①曹… ②张… Ⅲ.电化学过程—阻抗—研究
Ⅳ.TF111.52

中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第074537号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2002年7月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2002年7月第一次印刷 印张:13

印数:1-2 500 字数:245 000

定价:32.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前　言

这本书的内容早在五六年前就已基本准备好，并着手编写。但是由于同时忙于其他工作，经过一年多时间写出了初稿后，就只能利用一些零星的时间修改。另外，在这段时间内我们在国家重点基础研究 G1999065000 项目《材料的环境行为与失效机理》的支持下，还进一步研究了阻抗谱的时间常数问题和扩散阻抗问题，并将研究结果补写进初稿。原来在初稿中已经写了的关于阻抗测量技术的部分，在最后整理时考虑到目前已有各种商品化的阻抗测量仪器，它们都有说明书，一般说来，测量技术已不成为电化学阻抗谱测量的主要问题，所以在整理时决定将阻抗测量技术部分删除。经过著者之一将其作为研究生课程讲义的试用和反复几次修改整理，最后定稿成现在的样子。

这本书中的研究结果是在国家自然科学基金支持下取得的。在 1987~ 1991 年，本书著者之一负责国家自然科学基金重大项目“金属腐蚀与防护若干机理研究”中的子课题“缓蚀剂及其作用机理”，同时也参加了金属钝化和局部腐蚀两个子课题的研究工作。正是为了这些研究工作的需要，该著者研究了法拉第导纳和腐蚀金属电极的电化学阻抗谱的有关理论问题，并进行了相应的实验研究。之后，本书的另一位著者又在腐蚀过程的电化学阻抗谱研究方面得到了国家自然科学基金的资助。这本书正是在这些研究工作的基础上写成的。也可以说，这本书是著者对有关不可逆电化学过程的电化学阻抗谱的主要研究工作的总结，因此，与其他电化学著作中对于电化学阻抗谱的论述相比，相信这本书是有其特色、有所不同的。

本书中涉及的实验和绝大部分研究工作都是在沈阳的金属腐蚀与防护国家重点研究实验室(原中国科学院腐蚀科学开放研究实验室)中进行的，所以这本书应该被看作是该国家重点研究实验室的成果之一。

最后衷心感谢华夏英才基金对本书出版所提供的资助。

著者

导　言

电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy,缩写为EIS)在早期的电化学文献中称为交流阻抗(AC impedance)。阻抗测量原本是电学中研究线性电路网络频率响应特性的一种方法,引用到研究电极过程中,成了电化学研究中的一种实验方法,在一些著名的专著如文献[1]~[4]中都有介绍。

电化学阻抗谱方法是一种以小振幅的正弦波电位(或电流)为扰动信号的电化学测量方法。由于以小振幅的电信号对体系扰动,一方面可避免对体系产生大的影响,另一方面也使得扰动与体系的响应之间近似呈线性关系,这就使测量结果的数学处理变得简单。同时,电化学阻抗谱方法又是一种频率域的测量方法,它以测量得到的频率范围很宽的阻抗谱来研究电极系统,因而能比其他常规的电化学方法得到更多的动力学信息及电极界面结构的信息。如:可以从阻抗谱中含有的时间常数个数及其数值大小推测影响电极过程的状态变量的情况;可以从阻抗谱观察电极过程中有无传质过程的影响等等。即使对于简单的电极系统,也可以从测得的一个时间常数的阻抗谱中,在不同的频率范围得到有关从参比电极到工作电极之间的溶液电阻、电双层电容以及电极反应电阻的信息。毫不奇怪,交流阻抗方法历来为电化学家所高度重视。

电极过程可以相对地分成可逆的电极过程和不可逆的电极过程。可逆的电极过程是指电极反应的交换电流密度比较大,在没有外电流时,电极系统的电位可以稳定地保持于电极反应的平衡电位的电极过程中。这种电极反应的活化能位垒较小,电极电位移动时法拉第电流密度的响应速度很快。在一个较大的电流密度区间内,电极电位偏离平衡电位的数值,即过电位的数值 η 与外加的法拉第电流密度 I_F 之间近似地具有线性关系。在这个线性关系的过电位区间内,比值 η/I_F 一般被称为法拉第电阻,它就是电极反应的电阻,亦即电荷在电极系统的电子导体相(电极材料)与离子导体相之间转移的电阻,用 R_F 表示,它的数值一般都比较小。由于电极反应的速度快,所以对于这种电极过程来说,传质过程往往成为限制电极过程速度的主要因素。不可逆的电极过程是指外加的法拉第电流密度远大于电极反应的交换电流密度的电极过程。很多电极反应的活化能位垒比较高,交换电流密度很小,因此不大的外加电流密度就已远大于交换电流密度,使电极反应主要向一个方向进行,而与其相反方向的逆反应的速度很小,甚至可以忽略不计。这种电极系统的电位稳定性较差,一般很难用实验测定有关电极反应的平衡电位,也即这种电极系统的静置电位(无外电流时电极

系统的电位)并不等于电极反应的平衡电位。如果用 ΔE 表示这种电极系统的电位变化值,而用 ΔI_F 表示相应的法拉第电流密度 I_F 的变化值,则在 ΔE 的数值很小的情况下,在 ΔE 与 ΔI_F 之间也近似地有线性关系,比值 $\Delta E/\Delta I_F$ 一般被称为极化电阻,用 R_p 表示,如果电极反应的速度仅决定于电极电位 E,它就同 R_F 一样,也是电荷在电极系统的两种导体相之间转移的电阻,但此时电极电位不是电极反应的平衡电位,而是某一非平衡电位 E。如果 ΔE 是有外电流通过时的电位值与其静置电位值之间的差值,则在 ΔE 数值很小的范围内它就与法拉第电流密度 I_F 近似地有线性关系,此时极化电阻 R_P 即为 $\Delta E/I_F$ 的比值。对于许多反应机理比较复杂的不可逆电极反应,反应速度亦即法拉第电流密度 I_F 不仅单纯地决定于电极电位 E,而且往往还决定于其他状态变量,而其中有些状态变量本身就随电极电位 E 改变。可逆的电极过程与不可逆的电极过程的这些差异反映在阻抗谱上,主要表现为下列差别:

(1) 可逆电极反应本身的阻抗谱一般都很简单,在阻抗谱的复数平面图上表现为由电双层电容与法拉第电阻并联组成的容抗弧或较高频率区的一个容抗弧和低频区的代表扩散过程的阻抗谱。不可逆的电极反应的阻抗谱虽然也有不少表现为简单的容抗弧,但很多情况下阻抗谱有多个时间常数。

(2) 可逆电极反应由于反应的活化能位垒比较低,在阻抗谱测量过程中电极反应接近于平衡状态,电极电位比较稳定,随机波动和随时间漂移都很小。同时因为在可逆的电极过程中电极反应的交换电流密度大,与其成反比的法拉第电阻 R_F 比较小,因而外来杂散信号的干扰也就比较小。与可逆的电极过程相比,不可逆电极过程的电极电位的稳定性差,随机波动和随时间漂移都不可忽视,外来杂散信号的干扰也比较大,以致有时对于测量数据的可靠性也需要按一定的理论和方法检查。所以对于阻抗谱的测量技术和数据处理技术的要求,不可逆电极过程要比可逆的电极过程高得多。

(3) 对于可逆的电极过程来说,由于电极反应的活化能位垒低,反应速度比较快,传质过程往往成为整个电极过程的速度控制因素,所以在阻抗谱图上一般在较低频下会呈现反映扩散过程的扩散阻抗谱。而在很多不可逆电极反应的情况下,整个电极过程的速度控制因素是电极反应过程而不是传质过程,因而很多不可逆电极过程的阻抗谱图上没有反映扩散过程的阻抗谱,即使有关于扩散过程的阻抗谱,一般也要出现在很低的频率下。关于扩散阻抗,最著名的是平面电极上的半无限扩散阻抗,它通常被称为 Warburg 阻抗(一般的书中音译为“韦伯”阻抗)。对于可逆的电极过程的 Warburg 阻抗已经研究得比较充分。它的特点是:在阻抗谱的复数平面上,于低频区呈现一条辐角为 $\pi/4$ 的直线(斜率为 1 的直线)。但在很多出现 Warburg 阻抗的不可逆电极过程情况下,阻抗谱复数平面图上的 Warburg 阻抗谱图形往往不像可逆的电极过程那样典型:辐角往往偏离 $\pi/4$。

(4) 不可逆电极过程的阻抗谱往往会出现感抗弧,而可逆的电极过程的阻抗谱上不会出现感抗弧。由于可逆的电极过程与不可逆电极过程在阻抗谱的表现方面有上述差异,对不可逆电极过程阻抗谱的测量与研究要比对可逆的电极过程困难和复杂,所以早期的 EIS 研究主要是研究可逆的电极过程。这使 EIS 的研究形成了一个传统:由于可逆的电极过程体系比较稳定,外来杂散信号干扰比较小,情况比较接近于电学中对线性电路网络的测量,数据的分析处理也就借鉴了电学中线性电路网络的方法,所以长期以来用等效电路来分析处理 EIS 成了电化学中阻抗研究的主要方法。有意思的是,即使对于 Warburg 阻抗这种完全可以从半无限扩散过程出发导出其数学表达式的阻抗频响,也要找出一条半无限传输线与之对应,作为它的等效电路。但用等效电路来分析处理电化学阻抗谱的方法,无论在理论上或实际应用上都遇到困难,这我们将在第 2 章的 2.3 节中详细介绍。

H. Gerischer 与 W. Mehl 于 1955 年发表的关于析氢反应的 EIS 的研究可能是早期最重要的对于不可逆电极过程的 EIS 的研究工作[5],他们在这项研究中发现测得的阻抗谱中有感抗,即有电感元件的频率响应。H. Gerischer 应用线性电学元件的网络分析方法对于用交流电桥测量电极系统的阻抗谱做过重要的工作[6],所以他对于测得的阻抗谱也是用电学元件网络分析的方法,即等效电路的方法来进行研究的。20 世纪 60 年代,D. Schumann 继续研究电化学析氢过程的阻抗谱,也得到类似的结果[7]。但是 Schumann 后来发现对于这个电极过程的法拉第阻抗可以得到几个不同的等效电路,于是他作了一件很有意义的工作:提出了一个通式来概括这些等效电路[8]。这个式子形式上同本书第 3 章的式(3.2.9)很相像,不过 Schumann 的公式是从等效电路归纳得到的,公式中的各个参数同等效元件的参数相联系,而本书第 3 章的公式是从影响电极过程速度的状态变量导出的,公式中的参数是与定态下的电极过程的状态变量相联系的。

按照阻抗本身的定义,被测系统的输入信号(在电学的阻抗测量中称为激励信号,而在 EIS 测量中则往往称为扰动信号)应该是电流,在电化学的测量中,响应信号是电极电位。在对可逆电极反应的电极系统进行阻抗测量时,用电流作为扰动信号很方便,因为可逆的电极反应的电位处于平衡电位,很稳定,用小幅值的正弦波电流扰动,使电极电位围绕平衡电位作正弦波响应比较方便。但要对不可逆电极过程进行阻抗测量就比较麻烦。对于一个不可逆电极反应来说,电极上流过的法拉第电流密度远大于电极反应的交换电流密度,要保持一定的不可逆程度,就必须保持电极上流过一定的法拉第电流密度或是保持电极系统处于一定的非平衡电位。有的非平衡电位用恒电流的方法是无法保持的,例如在金属电极可以从金属的活性阳极溶解状态转变成为钝性状态的情况下,有一段电位区间对应于同一个法拉第电流密度值有两个不同的电位值,用控制电流的方法无法使电极系统于某一电位区间保持稳定的状态。

在恒电位仪没有诞生和普遍使用以前,只能用一个电压很高的电池组串接一个阻值比电解池内阻值大得多的电阻装置作为直流极化电源,使电极上流过比较恒定的法拉第电流密度,测量阻抗时的扰动信号当然也只能是电流信号。这种极化电源装置显然不适用于研究金属由活性阳极溶解状态转变为钝性状态的金属过程。即使对于其他不可逆的电极过程,由于一般不经过专门的研究实验,不知道满足 ΔE 与 I_F 之间的线性关系的 I_F 值的大小区间(对于处于静置电位的电极系统测量)或满足 ΔE 与 ΔI_F 之间的线性关系的 ΔI_F 值的大小区间(对于处于极化电位的电极系统的测量),显然先要进行必要的实验,以确定正弦波电流扰动信号幅值的容许的数值后,才能进行 EIS 的测量。所以对于不可逆电极过程的 EIS 的研究一直发展很慢。

20 世纪 50 年代诞生了恒电位仪,对不可逆电极过程的阻抗研究就方便多了。有了恒电位仪,就有可能研究金属电极钝化过程的阻抗谱,但为适应 EIS 测量的需要,恒电位仪必须有足够高的响应速度和小的零点漂移。在研究金属电极从活化状态向钝化状态的过渡区间,由于出现负电阻,更需要有控制电位性能好的恒电位仪,所以直到 70 年代才应用恒电位仪于 EIS 的测量研究,因而对于不可逆电极过程的 EIS 的研究进入了一个新的阶段。法国的 I. Epelboin 及其学派的 C. Gabrielli 和 M. Keddam 等[9,10]和德国的 H. Schweickert 与 W. J. Lorenz[11]对于铁电极的阳极溶解和钝化过程,I. Epelboin 实验室[10,12,13]和英国的 R. D. Armstrong 实验室[14]对于铁-铬合金和铬金属电极的阳极过程,R. D. Armstrong 实验室对于镍[15]和钛[16]的阳极钝化和金属表面从活化状态转变为钝化状态之间的过渡[17],日本 S. Haruyama(春山志郎)对于腐蚀金属电极系统[18,19]等不可逆的电极过程的阻抗研究都已达到很高的水平。在这些研究中,电化学家已经不满足局限于用等效电路来解释阻抗谱,而力图将电极过程的动力学参数与所测得的阻抗谱联系起来。但是,由于不同的不可逆电极过程的反应机理不同,而这种努力都是针对所研究的具体电极过程进行的,各人所用的方法又不尽相同,所以没有形成一个统一的解释和处理不可逆电极过程的阻抗谱的理论。

与一般的不可逆电极过程的电极系统相比,对于腐蚀金属电极的 EIS 的研究更为复杂一些。腐蚀金属的静置电位,即腐蚀电位,是一个非平衡电位。在腐蚀电位下金属电极上同时进行腐蚀过程的阳极反应和阴极反应两个不可逆电极过程。有时,如研究发生了局部腐蚀的腐蚀金属电极的 EIS 时,还涉及电极表面不同表面区域的不同阻抗特征。在众多的研究金属腐蚀过程的方法之中,电化学方法是研究金属腐蚀过程的一种最重要的方法,这是因为绝大多数的金属腐蚀过程是电化学过程,需用电化学方法研究。现在各种电化学测量仪器,尤其是计算机控制的智能化测量仪器,已经发展到可以被用来准确、迅速、方便地以很好的重复性测定金属腐蚀过程的电化学参数。在腐蚀科学研究中经常使用的常规电化学方法为稳态或准稳态的极化曲线的测

量,这些电化学技术的应用已经为金属腐蚀过程的动力学研究和防护技术的效果评价提供了大量的信息,推动了腐蚀科学的进展。但这类研究金属腐蚀过程的动力学技术有不足之处:需要使用对体系扰动较大的信号进行测量,因而被测体系受到测量信号的干扰(例如,电极表面状态或紧靠电极表面的溶液层的成分等受到测量信号的干扰而发生改变);另外,用这类技术测得的动力学行为是整个过程的总的动力学行为,如果整个过程由几个子过程或步骤组成,用这类稳态或准稳态电化学测量技术无法研究总的过程中可能包含几个动力学步骤以及这些步骤的动力学特征。在很多情况下,瞬态的电化学测量技术,其中主要是测量电流密度对于电极电位阶跃信号的瞬态响应或电位对于电流密度阶跃信号的瞬态响应技术,可以研究总过程中的子过程。但瞬态的电化学测量方法所需要的数学模型比较复杂,推导过程中一般都需要解微分方程;而且时间域的瞬态响应数据的测量容易产生误差,特别是快的子过程的响应数据表现在瞬态响应的初始阶段,很难测量准确。在一本电化学动力学的专著[2]中认为,阻抗谱的测量过程中使电极以小幅值的正弦波对称地围绕稳定电位极化,不会引起严重的瞬间浓度变化及表面变化。而且,由于通过交变电流时在同一电极上交替地出现阳极过程和阴极过程,即使测量信号长时间地作用于电解池,也不会导致极化现象的累积性发展。所以这本专著称阻抗谱测量为“准稳态方法”。此外,EIS 作为电化学动力学的研究手段,除了上述的优点外,还有很重要的一点是:它是频率域中的测量,相应于速度比较快的子过程的阻抗谱出现在比较高的频率域,而相应于速度比较缓慢的子过程的阻抗谱出现在比较低的频率域,所以从 EIS 图上比较容易判断总的电化学过程包含几个子过程,并依据相应于各子过程的阻抗谱的特征探讨对应的子过程的动力学特征。对于表面覆盖有机涂层的腐蚀金属电极,无法用通常的测量稳态或准稳态极化曲线的方法进行电化学研究,但利用阻抗谱测量能够获得涂层的质量与完整状态以及涂层下金属腐蚀过程的信息。所以近十几年来涂层覆盖的金属电极的阻抗谱研究成为一个热门的课题。因而总的说来,EIS 在金属的腐蚀过程的电化学研究中起着愈来愈重要的作用。

近年来,阻抗测量的仪器在国内已经比较普及,在 EIS 方面的研究已相当活跃,我国已有一些专著有专门的章节介绍 EIS 的测量方法和理论[2,4,20~21],但还没有出版过关于 EIS 的专著,特别是以自己的工作为基础的专著。

我们在开展腐蚀电化学研究中,针对腐蚀金属电极表面状态复杂,需要从理论上解释表面状态对 EIS 的影响,而且针对腐蚀电位是有 2 个以上电极反应同时进行的混合电位,需要发展处理混合电位下的 EIS 的理论,以及针对腐蚀金属电极的 EIS 研究中的一些问题,如表面状态对 EIS 的影响、曾一度在国际上引起争论的腐蚀电流密度究竟应与极化电阻 R_p 成反比还是应与电极过程的电荷转移电阻 R_t 成反比的问题、小孔腐蚀的发生和发展过程的 EIS 特征、利用 EIS 研究缓蚀剂的吸附能够获

得哪些信息、涂覆有机涂层的金属电极有哪些阻抗谱类型、不可逆电极过程的半无限扩散阻抗谱可能出现偏离典型的 Warburg 阻抗谱的情况、时频转换技术、Kramer-Kronig 变换等等,作了探讨和研究。本书是以这些研究为基础写成的著作。然而,虽然书中着重讨论了一些腐蚀电化学的问题,但所有在书中介绍和讨论的原理和数据处理与检验技术却完全适用于电化学的其他领域。特别是,虽然本书主要针对不可逆电极过程进行讨论,但是由于可逆电极过程的情况要比不可逆电极过程的情况简单得多,所以书中论述的理论和方法也完全适用于可逆电极过程的电化学阻抗研究。

本书第 1、2 两章介绍阻纳(immittance)和 EIS 的基本概念以及线性元件和复合元件的阻纳基本表达式。第 3 章介绍我们所提出的不可逆电极过程的法拉第导纳的理论,核心是以状态变量表示的法拉第导纳公式。第 4 章则较为详细地讨论了在所导出的理论公式中,当状态变量之间为不同的数值关系时所对应的不同等效电路,这样就可以将我们所发展的 EIS 理论同传统的理论衔接起来。第 5 章专门讨论电化学阻抗谱的时间常数问题,读者可以从这一章了解导纳和阻抗的时间常数的不同和依据 EIS 测量结果确定时间常数的方法。第 6 章专门讨论扩散过程引起的电化学阻抗谱问题。在这一章中不仅介绍了平面电极上的半无限扩散、有限层扩散和阻挡层扩散的电化学阻抗谱的表达式,而且还介绍了圆球状电极上的上述三种扩散情况下的电化学阻抗谱表达式,这对于研究一些化学电源电极上的电化学阻抗谱以及考虑平面电极表面很粗糙时扩散阻抗谱可能偏离理论的情况是很有用的。而且,读者通过这一章可以了解到一般文献中所说的平面电极上的半无限扩散过程的电化学阻抗谱在阻抗复数平面图上是一条辐角为 $\pi/4$ 的直线的结论仅适用于最简单的理想情况,无论是在电极表面粗糙(使平面电极上的扩散受到一定的非平面扩散过程的影响)的情况下或在除电极电位外还有其他本身也随电位 E 改变的表面状态变量的情况下,扩散过程的电化学阻抗谱都会偏离上述结论。第 7 章讨论混合电位下的法拉第导纳,这对于研究腐蚀金属电极的电化学阻抗谱当然非常重要,对于电化学其他领域的 EIS 研究也有意义,因为实际上在这些领域也不时会遇到混合电位下的 EIS 研究问题。第 8 章讨论电化学阻抗谱的数据处理与解析问题,这一章的内容既有对目前被广泛使用的 Boukamp 软件原理的详细介绍,也有关于作者工作的介绍。最后一章讨论电化学阻抗谱在腐蚀科学中的应用,完全是根据作者自己的工作写成的。腐蚀金属电极的情况是比较复杂的,读者从这一章中不仅可以了解到电化学阻抗谱在金属腐蚀领域的一些应用情况,而且通过这一章的内容可以更具体地理解前面所介绍的有关理论。

目　　录

第1章　阻 纳 导 论

1.1　传 输 函 数

一个未知内部结构的物理系统就像一个黑箱,这个黑箱中间存放着什么东西以及这些东西是如何排放的都是看不见的。这就是说,这个黑箱的内部结构是未知的。但是,作为物理系统的这个黑箱有一个输入端及一个输出端。当我们从黑箱的输入端给它一个扰动信号,那么我们就能从黑箱的输出端得到一个信号输出。如果这个黑箱的内部结构是线性的稳定结构,输出的信号就是扰动信号的线性函数, 于是这个输出的信号就被称为黑箱对扰动信号的线性响应或简称响应。对黑箱的扰动及黑箱的响应都是可测量的。因而,人们可以在未知黑箱内部结构的情况下,通过扰动与响应之间的关系来研究黑箱的一些性质。在科学研究中,人们用来描述对物理系统的扰动与物理系统的响应之间的关系的函数,被称为传输函数。一个系统的传输函数,由系统的内部结构所决定,且反映了这个系统的一些性质。如果系统的内部结构稳定,系统的输出信号与输入它的扰动信号之间具有因果关系,而且两者间是线性关系,那么通过测量就比较容易研究这个传输函数。人们研究传输函数的目的,就是要研究物理系统的性质,获得关于系统内部结构的有用信息。

可以用下式一般地表示对一个物理系统的扰动与物理体系对扰动的响应之间的关系:

$$R = H(s) \cdot P \tag{1.1.1}$$

式中,R 和 P 分别为响应函数与扰动函数的拉普拉斯(Laplace)变换;$H(s)$是传输函数,它是拉普拉斯频率 s 的函数。应该说明,这里所指的扰动可以是任何种类的扰动,它可以是电信号、光信号或其他信号;扰动的形式也可以是多种多样的,可以是单个的或周期的脉冲、方波阶跃、方波交流、三角波交流或正弦波交流等等。我们只讨论正弦波交流的传输函数。

1.2　阻　　纳

如果扰动是正弦波,那么式(1.1.1)中的 s 就有 $s = j\omega$, $j = (-1)^{1/2}$, $\omega = 2\pi f$, f 为正弦波的频率。此时传输函数称为频率响应函数或简称为频响函数。现考虑正弦波的扰动与响应都是电信号的情况。对于一个稳定的线性系统 M ,如以一个角频率

为 ω 的正弦波电信号(电压或电流)X 为激励信号(在电化学术语中亦称作扰动信号)输入该系统,则相应地从该系统输出一个角频率也是 ω 的正弦波电信号(电流或电压)Y ,Y 即是响应信号。Y 与 X 之间的关系可以用式(1.2.1)来表示

$$Y = G(\omega) \cdot X \tag{1.2.1}$$

式中的 G 为频率的函数,即上面所说的频响函数,它反映系统 M 的频响特性,由 M 的内部结构所决定。因而人们可以从 G 随 X 与 Y 的频率 f 或角频率 ω 的变化情况来获得线性系统内部结构的有用信息。如果扰动信号 X 为正弦波电流信号,而 Y 为正弦波电压信号,则称 G 为系统 M 的阻抗 (impedance)。如果扰动信号 X 为正弦波电压信号,而 Y 为正弦波电流信号,则称 G 为系统 M 的导纳 (admittance)。如果我们在频响函数中只局限于讨论阻抗或导纳,也可以将 G 总称为阻纳 (immittance)。在下面的讨论中,我们将使用“阻纳”这一术语。对于阻抗,一般用 Z 表示,有时也以 G_Z 表示,两者意义相同;对于导纳,一般用 Y 或 A 表示, 有时也用 G_Y 表示,两者意义也相同。

比较一下式 (1.1.1) 和式 (1.2.1) ,不难发现,式 (1.2.1) 中的频响函数即阻纳 G 也是一个传输函数。在前面对频响函数作介绍时,我们在系统 M 上加了稳定的线性系统的条件,还规定了输入的扰动信号与输出的响应信号都是角频率为 ω 的正弦波信号,因而它必须满足一些基本条件。这些基本条件是:(1)因果性条件;(2)稳定性条件;(3)线性条件。文献[22,23]中将这三个条件称为阻纳的基本条件。事实上,只有在满足了三个基本条件的情况下,才能保证对系统的扰动及系统的响应都是角频率为 ω 的正弦波信号。下面我们对三个基本条件进行更进一步的讨论。

1.2.1 因果性(causality)

系统输出的信号只是对于所给的扰动信号的响应。这个条件要求我们在测量对系统施加扰动信号的响应信号时,必须排除任何其他噪声信号的干扰,确保对体系的扰动与系统对扰动的响应之间的关系是惟一的因果关系。很明显,如果系统还受其他噪声信号的干扰,则会扰乱系统的响应,就不能保证系统会输出一个与扰动信号具有同样角频率的正弦波响应信号。在噪声信号不可测知的情况下,对系统的整个扰动也就是不能测定的了。因此,此时扰动与响应之间的关系就无法用频响函数来描述。

1.2.2 线性(linearity)

系统输出的响应信号与输入系统的扰动信号之间应存在线性函数关系。正是由于这个条件,在扰动信号与响应信号之间具有因果关系的情况下,两者是具有同一角频率 ω 的正弦波信号。如果在扰动信号与响应信号之间虽然满足因果性条件但不满足线性条件,响应信号中就不仅具有频率为 ω 的正弦波交流信号,还包含其谐波。应

该注意到电极过程的电流密度与电位之间不是线性关系,只有在电位信号的正弦波的幅值很小(千分之几伏)的条件下两者近似地为线性。故为满足线性条件,电化学阻抗谱测量时电位的正弦波信号的幅值一般不超过 5 mV。阻纳的线性条件使得阻纳数据的分析处理变得简单,因而使阻纳测量成为一个有效的研究方法。近年来,由于计算机技术的发展,对高次谐波的解析已成为可能,文献中也有所谓“非线性阻抗”的说法。但这些研究已经超出了阻纳的定义范围,不应属于阻纳研究的范畴。

1.2.3 稳定性(stability)

稳定性条件要求对系统的扰动不会引起系统内部结构发生变化,因而当对于系统的扰动停止后,系统能够回复到它原先的状态。一个不能满足稳定性条件的系统,在受激励信号的扰动后会改变系统的内部结构,因而系统的传输特征并不是反映系统固有的结构的特征,而且停止测量后也不再能回到它原来的状态。在这种情况下,就不能再由传输函数来描述系统的响应特性了。系统内部结构的不断改变,使得任何旨在了解系统结构的测量失去了意义。

阻纳是一个频响函数,是一个当扰动与响应都是电信号而且两者分别为电流信号和电压信号时的频响函数,故频响函数的三个基本条件,也就是阻纳的基本条件。

由阻纳的定义可知,对于一个稳定的线性系统,当响应与扰动之间存在惟一的因果性时,G_Z 与 G_Y 都决定于系统的内部结构,都反映该系统的频响特性,故在 G_Z 与 G_Y 之间存在惟一的对应关系:

$$G_Z = \frac{1}{G_Y} \tag{1.2.2}$$

G 是一个随频率变化的矢量,用变量为频率 f 或其角频率 ω 的复变函数表示。故 G 的一般表示式可以写为

$$G(\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega) \tag{1.2.3}$$

式中 $j = \sqrt{-1}$,G' 称为阻纳 G 的实部,G'' 称为阻纳 G 的虚部。若 G 为阻抗,则一般可表示为

$$Z = Z' + jZ'' \tag{1.2.4}$$

Z' 为阻抗的实部,Z'' 为阻抗的虚部。若 G 为导纳,一般表示为

$$Y = Y' + jY'' \tag{1.2.5}$$

Y' 与 Y'' 分别称为导纳的实部与虚部。根据式(1.2.2),有

$$Z = \frac{1}{Y} = \frac{Y'}{Y'^2 + Y''^2} + j\frac{-Y''}{Y'^2 + Y''^2} \tag{1.2.6}$$

故有

$$Z' = \frac{Y'}{|Y|^2} \tag{1.2.7}$$

$$Z'' = \frac{-Y''}{|Y|^2} \tag{1.2.8}$$

$|Y|$称为导纳Y的模值：$|Y|^2 = Y'^2 + Y''^2$。可以证明,同样有

$$Y' = \frac{Z'}{|Z|^2} \tag{1.2.9}$$

$$Y'' = \frac{-Z''}{|Z|^2} \tag{1.2.10}$$

式中，$|Z|$为阻抗Z的模值,有$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2$。

阻纳是一个矢量。在以导纳的实部Y'为横轴,以导纳的虚部Y''为纵轴的坐标系统所表示的导纳平面上,导纳的模值$|Y|$表示从原点到点(Y',Y'')的矢量长度(图1.2.1)。图1.2.1中角ϕ_Y为导纳Y的辐角或相位角,它的正切为Y''与Y'的比值：

$$\tan\phi_Y = \frac{Y''}{Y'} \tag{1.2.11}$$

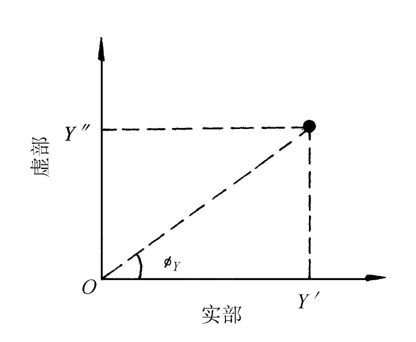


图1.2.1　频响函数的导纳平面图

同样,也可以像图1.2.1那样表示阻抗平面。这种图叫做奈奎斯特(Nyquist)图。但在电化学中习惯的是以$-Z''$为纵轴,以Z'为横轴的坐标系统来表示阻抗平面。因此,$Z'>0$而$Z''<0$的点在第1象限,但$Z'>0$,$Z''>0$的点却在第4象限。因此,在这种阻抗平面图上,一个阻抗矢量的辐角或相位角的正切为

$$\tan\phi_Z = \frac{-Z''}{Z'} = \frac{Y''}{Y'} = \tan\phi_Y \tag{1.2.12}$$

这种阻抗平面图在有的文献中称为Slyuters图。

由不同频率的扰动信号X与响应信号Y之间的比值,可以得到不同频率下阻纳的实部和虚部或其模值与相位角。这样,可以绘成两种曲线图谱,它们都可以用来表示体系的阻纳频谱特征。一种就是上面提到的阻抗平面图或导纳平面图,本书称之为阻抗或导纳的复平面图。但应该注意,由于本书主要研究的是电化学阻抗谱,本书中的阻抗复平面图都是以Z'为横轴,以$-Z''$为纵轴的阻抗复平面图。另一种表示阻纳频谱特征的是以$\log f$(或$\log\omega$)为横坐标,分别以$\log|G|$和相位角ϕ为纵坐标绘

成两条曲线,这种图叫做波特(Bode)图。这两种谱图都能反映出被测系统的阻纳频谱特征,从这两种谱图可以对系统的阻纳进行分析。

1.3 电学元件的阻纳

电学中的线性元件有电阻、电容和电感。用这三种元件通过一定的联接方式可组成各种电路。这一节中,我们主要讨论电学中的线性元件和一些简单电路的阻纳频谱特征。

1.3.1 电阻 R

通常用R 表示电阻元件,同时用R 表示电阻值,其单位为Ohm(Ω)。由电工学的常识可知,电阻的阻抗与导纳分别为

$$Z_R = R = Z'_R \qquad Z''_R = 0 \tag{1.3.1}$$

$$Y_R = 1/R = Y'_R \qquad Y''_R = 0 \tag{1.3.2}$$

故电阻的阻纳只有实部没有虚部,其阻纳的数值总为正值且与频率无关。在阻抗或导纳复平面图上,它只能用实轴上的一个点来表示。在以 log $|Z|$对 log ω 作的波特图上,它以一条与横坐标轴平行的直线表示,由于它的阻纳的虚部总是为零,因此它的相位角 总是为零,与频率无关。

1.3.2 电容 C

通常用C 作为电容元件的标志,同时用C 表示电容值,单位为Farad (F)。电容的阻抗与导纳分别为

$$Z_C = -j(1/\omega C) \qquad Z'_C = 0 \qquad Z''_C = -1/(\omega C) \tag{1.3.3}$$

$$Y_C = j\omega C \qquad Y'_C = 0 \qquad Y''_C = \omega C \tag{1.3.4}$$

它们只有虚部而没有实部,C 值总为正值。在阻抗复平面图上或导纳复平面图上,它们表示为与第1象限的纵轴($-Z''$轴或Y''轴)重合的一条直线。它的阻抗和导纳的模值分别为

$$|Z_C| = 1/\omega C \tag{1.3.5}$$

$$|Y_C| = \omega C \tag{1.3.6}$$

故在波特图上,以 log $|Z_C|$对 log ω 作图,得到的是一条斜率为 -1 的直线;而若以 log $|Y_C|$对 log ω 作图,得到的是斜率为 +1 的直线。由于阻纳的实部为零,故 tan

$= \infty$,相位角 $= \pi/2$,与频率无关。

1.3.3 电感 L

用 L 作为电感元件的标志,而用 L 代表电感值,其单位为 Henry (H)。它的阻抗和导纳分别为

$$Z_L = j\omega L \qquad Z_L' = 0 \qquad Z_L'' = \omega L \tag{1.3.7}$$

$$Y_L = -j(1/\omega L) \qquad Y_L' = 0 \qquad Y_L'' = -(1/\omega L) \tag{1.3.8}$$

它们也只有虚部没有实部。L 值总为正值。在阻抗复平面图或导纳复平面图上,它们表示为与第 4 象限的纵轴(Z''轴或 $-Y''$轴)重合的一条直线。电感的阻抗与导纳的模值分别为

$$|Z_L| = \omega L \tag{1.3.9}$$

$$|Y_L| = 1/\omega L \tag{1.3.10}$$

故在波特图上,以 $\log |Z_L|$ 对 $\log \omega$ 作图, 是一条斜率为 $+1$ 的直线;如以 $\log |Y_L|$ 对 $\log f$ 作图,是一条斜率为 -1 的直线。由于 Z_L' 与 Y_L' 为零,而 $-Z_L''$ 和 Y_L'' 为负值,故 $\tan = -\infty$,相位角 $= -\pi/2$,与频率无关。

上面介绍的 3 种简单的电学元件,实际上各是一个简单的线性体系,它们都有两个端点,一个是输入端,另一个是输出端。为了绘制电路,电学中有专门表示电学元件的图示方法,在表 1.3.1 中列出。

表 1.3.1 绘制电路时,3 种电学元件的表示方法

元件名称	参数	图示方法
电阻	R	
电容	C	
电感	L	

由简单的电学元件串联、并联或既有串联又有并联的联结,可以组成“复合元件”。复合元件的基本条件也像简单的电学元件那样具有两个端点:输入端和输出端。最简单的复合元件是仅由 2 个元件串联或并联而组成的复合元件,如图 1.3.1 是由电阻与电容串联而成的复合元件,图 1.3.2 是由电阻与电容并联而成的复合元件。

当然,复合元件也可以由简单电学元件通过既有串联也有并联的更为复杂的联接方式组成,但它必须具有两个端点。例如,对于图 1.3.3 中的电路我们可以看作是由两个电学元件串联组成的复合元件与第三个电学元件并联组成的电路;也可以把这样通过串联和并联组合起来的 3 个电学元件整体看成一个复合元件。因此在一般情况下,可以把整个电路看成一个大复合元件,同时又可以将一个复杂的电路分解成由稍为简单一些的互相并联或串联的复合元件。这种分解可以一直进行下去,一直分解到最简单的复合元件。



图 1.3.1　由电阻与电容串联而成的 RC 复合元件

图 1.3.2　由电阻与电容并联而成的(RC)复合元件

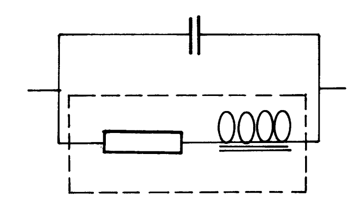


图 1.3.3　由 3 个元件串联及并联组成的(C(RL))复合元件

现在我们来研究一下几种最简单的复合元件的阻纳特性,因为这在阻抗谱的解析分析中很重要。

1.3.4　由电阻 R 和电容 C 串联组成的复合元件

这一复合元件用符号 RC 表示,它的阻抗由互相串联的元件的阻抗相加而得,故

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C} = R - j\frac{1}{\omega C} \tag{1.3.11}$$

在阻抗复平面图上,这是在第 1 象限中与实轴相交于 R 而与虚轴平行的一条垂直线,如图 1.3.4 所示。

这一复合元件的相位角正切为

$$\tan = \frac{1}{\omega RC} \tag{1.3.12}$$

这一复合元件的模值,可由式 (1.3.11) 求得

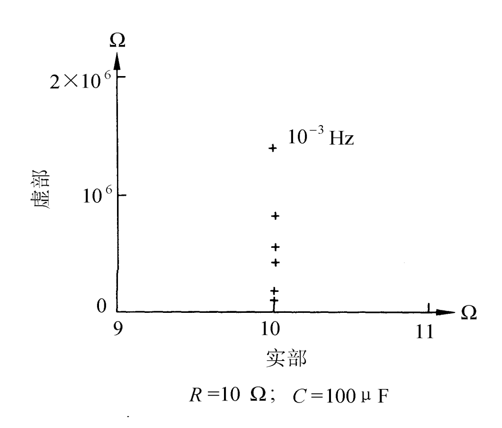


图 1.3.4　RC 复合元件频率响应谱的阻抗复平面图

$$|Z| = \sqrt{R^2 + \frac{1}{(\omega C)^2}} = \frac{\sqrt{1 + (\omega RC)^2}}{\omega C} \tag{1.3.13a}$$

$$\log|Z| = \frac{1}{2}\log[1 + (\omega RC)^2] - \log\omega - \log C \tag{1.3.13b}$$

由以上两式可以看到:

①在高频时,由于 ω 数值很大,使 $\omega RC \gg 1$,当 $\omega \to \infty$ 时,有 $|Z| = R$, $= 0$,复合元件的频响特征恰如电阻 R 一样。

②在低频时,由于 ω 数值很小,使 $\omega RC \ll 1$, $|Z| \approx 1/\omega C$, 当 $\omega \to 0$ 时, $= \pi/2$, $|Z| \to \infty$,复合元件的频响特征恰如电容 C 一样。

处于高频与低频之间,有一个特征频率 ω^*,在这个特征频率,复合元件阻抗的实部与虚部相等,故特征频率的 ω^* 的数值为

$$\omega^* = \frac{1}{RC} \tag{1.3.14}$$

可以看出,在 $\omega = \omega^*$ 时,$\tan = 1$, $= \pi/4$, $|Z| = \sqrt{2}R$。特征频率的倒数 $1/\omega^*$,称为这个复合元件(或称电路)的时间常数。在这一复合元件的阻抗波特图(图 1.3.5)中, $\log|Z|$-$\log\omega$ 曲线在高频端是一条平行于横轴的水平线,在低频端是一条斜率为 -1 的直线;两条直线的延长线的交点所相应的横坐标,即为 $\log\omega^*$。

这一复合元件的导纳为

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{R - j\frac{1}{\omega C}} = \frac{R(\omega C)^2}{1 + (\omega RC)^2} + j\frac{\omega C}{1 + (\omega RC)^2} \tag{1.3.15}$$

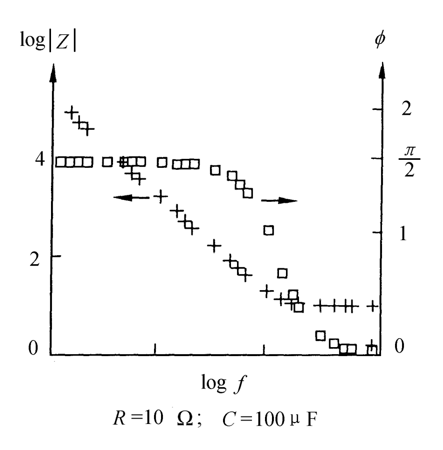


图 1.3.5　复合元件 RC 阻抗波特图

故

$$Y' = \frac{R(\omega C)^2}{1 + (\omega RC)^2} \tag{1.3.16}$$

$$Y'' = \frac{\omega C}{1 + (\omega RC)^2} \tag{1.3.17}$$

由上两式可得:

$$\tan = \frac{Y''}{Y'} = \frac{1}{\omega RC} \tag{1.3.18}$$

由式 (1.3.18) 得

$$\frac{Y'}{Y''} = \omega RC \tag{1.3.19}$$

$$R(\omega C)^2 = \left(\frac{Y'}{Y''}\right)^2 \cdot \frac{1}{R} \tag{1.3.20}$$

将式 (1.3.19) 及式 (1.3.20) 代入式 (1.3.16),经整理后得到

$$Y'^2 - \frac{Y'}{R} + Y''^2 = 0 \tag{1.3.21}$$

在式 (1.3.21) 等号两边都加上 $[1/(2R)]^2$,即得

$$\left(Y' - \frac{1}{2R}\right)^2 + Y''^2 = \left(\frac{1}{2R}\right)^2 \tag{1.3.22}$$

这是导纳平面图上以 $[1/(2R), 0]$ 为圆心，以 $1/(2R)$ 为半径的圆的方程式。但根据式 (1.3.16) 及式 (1.3.17), $Y' > 0$ 且 $Y'' > 0$, 因此轨迹是第 1 象限中的半圆, 如图 1.3.6 所示。

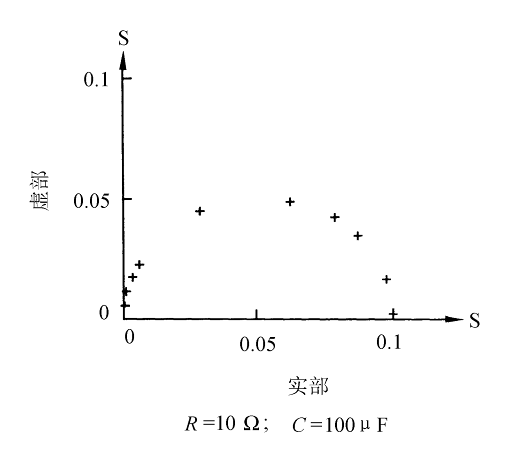


图 1.3.6　复合元件 RC 频率响应谱的导纳平面图

1.3.5　由电阻 R与电容 C并联组成的复合元件

这一复合元件用符号(RC)表示。对于并联的电路来说, 总的导纳是互相并联的各元件的导纳之和。故复合元件(RC)的导纳为

$$Y = \frac{1}{R} + j\omega C \tag{1.3.23}$$

在导纳复平面图上, 它的轨迹是第 1 象限中的一条平行于虚轴而与实轴相交于 $1/R$ 处的垂直线, 如图 1.3.7 所示。

这一复合元件的阻抗为

$$Z = \frac{1}{Y} = \frac{R}{1 + j\omega RC} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j\frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \tag{1.3.24}$$

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \tag{1.3.25}$$

$$Z'' = -\frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \tag{1.3.26}$$

$$\tan = -\frac{Z''}{Z'} = \omega RC \tag{1.3.27}$$

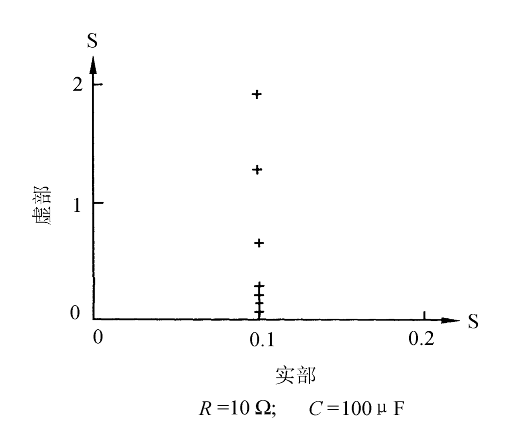


图 1.3.7　复合元件(RC)的频率响应特征的导纳复平面图

将式（1.3.27）中第二个等式代入式（1.3.25）,经整理后得到

$$Z'^2 - RZ' + Z''^2 = 0 \tag{1.3.28}$$

在上式等号两侧都加上 $(R/2)^2$,即得

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \tag{1.3.29}$$

这是圆心为 $(R/2, 0)$,半径为 $R/2$ 的圆方程,但由于 $Z' > 0$, $Z'' < 0$,故在阻抗复平面图上的轨迹是第 1 象限中的半圆,如图 1.3.8 所示。

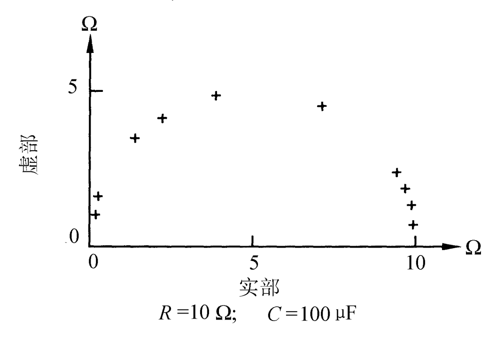


图 1.3.8　复合元件(RC)频响特征的阻抗复平面图

另外,这个复合元件（RC）的阻抗的模值为

$$|Z| = \frac{R}{\sqrt{1 + (\omega RC)^2}} \tag{1.3.30a}$$

$$\log|Z| = \log R - 0.5\log[1 + (\omega RC)^2] \qquad (1.3.30b)$$

从式(1.3.30a)、式(1.3.30b)及式(1.3.27)可以看出,对于由电阻 R 与电容 C 并联组成的复合元件(RC)来说,有下面两种情况:

①在很低频率,$\omega RC \ll 1$ 时,$|Z| \approx R$,与频率无关。此时 $\to 0$,电路的阻抗相当于电阻 R 的阻抗;

②在很高频率,$\omega RC \gg 1$ 时,$|Z| = 1/\omega C$,故在 $\omega \to \infty$ 时,$\to \pi/2$,电路的阻抗相当于电容 C 的阻抗。

这个复合元件的特征频率为 $\omega^* = 1/RC$,时间常数为 $1/\omega^* = RC$。当 $\omega = \omega^*$ 时,$\tan = 1$, $= \pi/4$, $|Z| = R/\sqrt{2}$。在这一复合元件阻抗的波特图(图 1.3.9)中,$\log|Z| - \log\omega$ 曲线在低频时是一条平行于横轴的水平线,在高频端是一条斜率为 -1 的直线,两条直线的延长线的交点相对应的横坐标为 $\log\omega^*$。

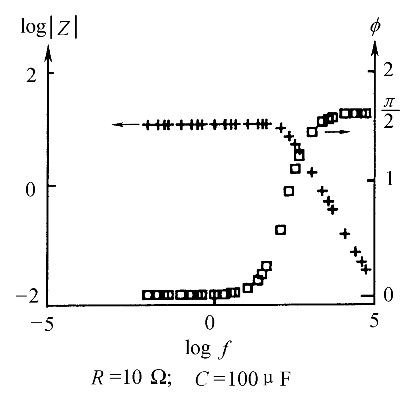


图 1.3.9 复合元件(RC)阻抗波特图

1.3.6 由电阻 R 和电感 L 串联组成的复合元件

这一复合元件用符号 RL 表示,它的阻抗是两个相串联的元件的阻抗之和:

$$Z = R + j\omega L \qquad (1.3.31)$$

它的相位角的正切为

$$\tan = -\frac{Z''}{Z'} = -\frac{\omega L}{R} \qquad (1.3.32)$$

它的模值为

$$|Z| = \sqrt{R^2 + (\omega L)^2} \qquad (1.3.33a)$$

$$\log|Z| = 0.5\log[R^2 + (\omega L)^2] \qquad (1.3.33b)$$

因此,这一复合元件的频响曲线在阻抗复平面图上是在第 4 象限平行于虚轴而与实轴相交于 R 的一条垂直线,如图 1.3.10 所示。同时这一复合元件在阻抗波特图(图 1.3.11)中的 log |Z|-log ω 曲线,在高频端是一条斜率为 + 1 的直线,其行为如同电感 L;在低频端是一条平行于横轴的直线,其行为如同电阻 R。当 ω→∞ 时,这一复合元件的相位角 →- π/2;当 ω= 0 时, = 0。这一复合元件的特征频率 $\omega^* = R/L$,其时间常数 $1/\omega^* = L/R$。

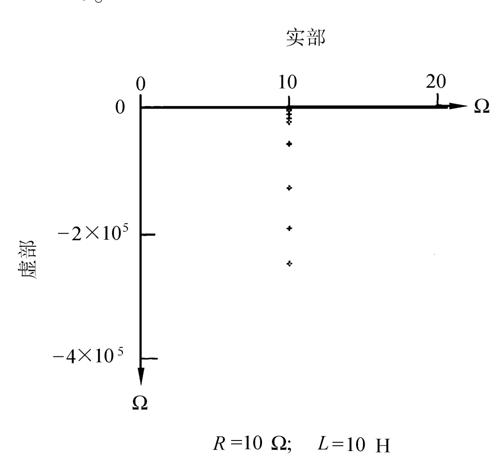


图 1.3.10 RL 复合元件频率响应的阻抗复平面图

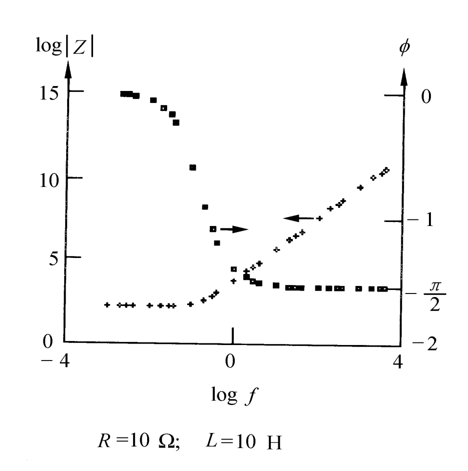


图 1.3.11 RL 复合元件频率响应的阻抗波特图

这一复合元件的导纳为

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{R}{R^2 + (\omega L)^2} - j\frac{\omega L}{R^2 + (\omega L)^2} \tag{1.3.34}$$

$$Y' = \frac{R}{R^2 + (\omega L)^2} \tag{1.3.35}$$

$$Y'' = -\frac{\omega L}{R^2 + (\omega L)^2} \tag{1.3.36}$$

故

$$\tan = \frac{Y''}{Y'} = -\frac{\omega L}{R}$$

或

$$(\omega L)^2 = R^2\left(\frac{Y''}{Y'}\right)^2 \tag{1.3.37}$$

将式 (1.3.37) 代入式 (1.3.35),经整理后得

$$Y'^2 - \frac{Y'}{R} + Y''^2 = 0$$

配方后即得圆方程:

$$\left(Y' - \frac{1}{2R}\right)^2 + Y''^2 = \left(\frac{1}{2R}\right)^2 \tag{1.3.38}$$

由于 $Y' > 0$,$Y'' < 0$,故在导纳平面图上的轨迹是第 4 象限中的半圆,如图 1.3.12 所示。

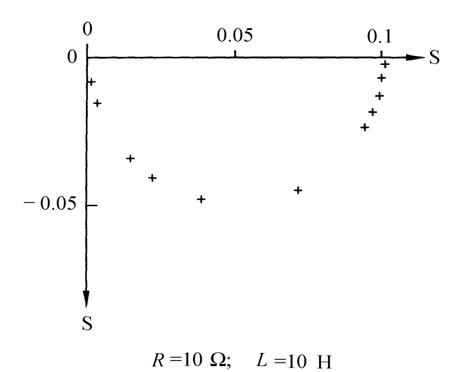


图 1.3.12　复合元件 RL 的导纳复平面图

1.3.7　由电阻 R 与电感 L 并联组成的复合元件

这一复合元件用符号 (RL) 表示,其导纳为

$$Y=\frac{1}{R}+\frac{1}{j\omega L}=\frac{1}{R}-j\frac{1}{\omega L} \tag{1.3.39}$$

频响曲线在导纳平面图上是第 4 象限中平行于虚轴而当 $\omega\to\infty$ 时与实轴相交于 $1/R$ 的一条直线。

其阻抗为

$$Z=\frac{1}{Y}=\frac{R}{1+\left(\frac{R}{\omega L}\right)^2}+j\frac{R^2}{\omega L\left[1+\left(\frac{R}{\omega L}\right)^2\right]} \tag{1.3.40}$$

故

$$Z'=\frac{R}{1+\left(\frac{R}{\omega L}\right)^2} \tag{1.3.41}$$

$$Z''=\frac{R^2}{\omega L\left[1+\left(\frac{R}{\omega L}\right)^2\right]} \tag{1.3.42}$$

$$\tan\ =\frac{-Z''}{Z'}=\frac{R}{\omega L} \tag{1.3.43}$$

$$|Z|=\frac{R}{\sqrt{1+\left(\frac{R}{\omega L}\right)^2}} \tag{1.3.44a}$$

$$\log|Z|=\log R-0.5\log\left[1+\left(\frac{R}{\omega L}\right)^2\right] \tag{1.3.44b}$$

故在阻抗波特图(图 1.3.13)上,$\log|Z|$-$\log\omega$ 曲线在高频端是一条平行于横轴的直线,复合元件(RL)的模值 $|Z|$ 为 R,其行为有如 R;在低频端曲线是斜率为 1 的一条直线,其行为有如 L。从高频到低频,相位角 从 0 逐渐趋为 $-\pi/2$,其模值从 R 逐渐减小。这一复合元件的特征频率 $\omega^*=R/L$,其时间常数为 L/R。

由式 (1.3.42) 中第二个等式得到

$$\frac{Z''^2}{Z'^2}=\left(\frac{R}{\omega L}\right)^2 \tag{1.3.45}$$

将式 (1.3.45) 代入式 (1.3.41),得

$$Z'^2-RZ'+Z''^2=0 \tag{1.3.46}$$

等式两侧都加上$(R/2)^2$ 后得

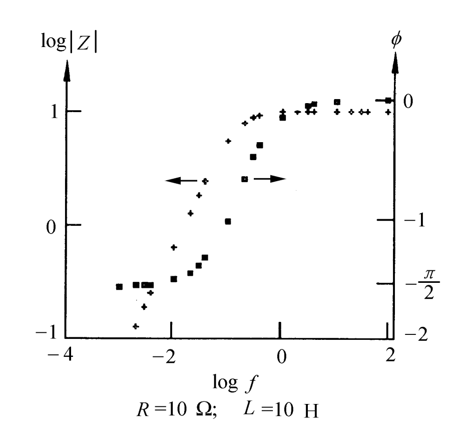


图 1.3.13 (RL)复合元件频率响应的波特图

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \tag{1.3.47}$$

这是圆心为 $(R/2, 0)$,半径为 $R/2$ 的圆的方程。应该注意到,式 (1.3.47) 与式 (1.3.29)在形式上完全一样,但由于 Z'' 总为正值,故其在阻抗复平面图上是第 4 象限中的半圆(图 1.3.14)。这个半圆,称为感抗半圆或感抗弧,与处于第一象限中的 (RC)复合元件的容抗半圆或容抗弧是不同的。从式 (1.3.40) 中还可看出,在 $\omega \to 0$ 时,$Z \approx 0$;在 $\omega \to \infty$ 时,$Z \approx R$。故情况也正好同 (RC) 复合元件相反。(RC) 复合元件的阻抗半圆,其低频端与实轴的交点,比半圆的高频端与实轴的交点离坐标原点远。而在 (RL) 复合元件的情况下,半圆低频端与实轴的交点,比高频端的交点离坐标原点近。

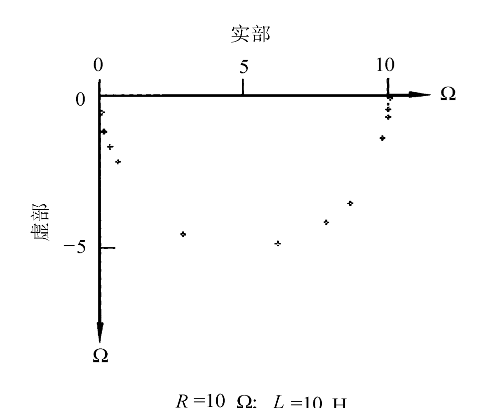


图 1.3.14 (RL)复合元件频率响应的阻抗复平面图

上面介绍了4种简单的复合元件(简单电路)。从所介绍的复合元件的频率响应特性可以看到,凡是电阻R与电容C或电感L**串联组成**的复合元件,其频率响应在阻抗复平面上都表现为一条与虚轴平行的直线,在导纳复平面上则表现为一个半圆;与之相反,凡是电阻R与电容C或电感L**并联组成**的复合元件,其频率响应在阻抗复平面图上表现为一个半圆,而在导纳复平面上却表现为一条与虚轴平行的直线。若熟悉复变函数的映射,对此应当不会奇怪,但这种现象对于阻纳频谱的解析却很重要。上面还介绍了4种复合元件频率响应特性的波特图以及利用波特图来分析复合元件频响特性的方法。这些利用阻抗谱图来分析复合元件频响特性的方法很重要,在后面我们还要用它们来分析其他一些在电化学中常见的复合元件——由等效元件组成的复合元件。

1.4 Kramers-Kronig 转换

早在20世纪20年代,Kramers与Kronig发现,一个随频率变化的物理量的实部与虚部之间存在着一种人们称之为Kramers-Kronig转换的关系[24,25]。若这个物理量$P(\omega)$由式(1.4.1)定义给出,那么该物理量的实部与虚部之间的Kramers-Kronig(K-K)转换关系可由式(1.4.2)~(1.4.4)来描述

$$P(\omega)=P'(\omega)+jP''(\omega) \tag{1.4.1}$$

$$P'(\omega)-P'(0)=-\left(\frac{2\omega}{\pi}\right)\int_0^{\infty}\frac{\left(\frac{\omega}{X}\right)\cdot P''(x)-P''(\omega)}{x^2-\omega^2}\mathrm{d}x \tag{1.4.2}$$

$$P'(\omega)-P'(\infty)=-\left(\frac{2\omega}{\pi}\right)\int_0^{\infty}\frac{x\cdot P''(x)-\omega\cdot P''(\omega)}{x^2-\omega^2}\mathrm{d}x \tag{1.4.3}$$

$$P''(\omega)=\left(\frac{2\omega}{\pi}\right)\int_0^{\infty}\frac{P'(x)-P'(\omega)}{x^2-\omega^2}\mathrm{d}x \tag{1.4.4}$$

式(1.4.1)~式(1.4.4)中,x与ω为角频率,$P'(\omega)$,$P''(\omega)$分别为物理量$P(\omega)$的实部与虚部。推导K-K转换关系的前提是下述4个条件能被满足:

①因果性条件,即物理体系(如电极系统)只对所施加的扰动发生响应;

②线性条件,即对体系的扰动与体系的响应为线性关系;

③稳定性条件,即体系是稳定的,也就是说,对体系的扰动停止后,体系回复到受扰动前的状态;

④有限性条件,即随频率变化的物理量在包括零与无穷大的所有频率范围内都是有限值。

若这4个基本条件能得到满足,K-K转换只是一个纯数学上的问题。不难发现,

这 4 个条件中,除了有限性条件之外,其余 3 个条件与 1.2 节中提到的阻纳的 3 个基本条件是完全一样的。有些文献中[22,24],还把 K-K 转换的 4 个条件当作阻纳的基本条件。应该指出,把有限性条件也当成阻纳的基本条件是不合理的。在前面介绍过的由线性电化学元件组成的复合元件的频率响应特性时,曾在符合阻纳基本条件的情况下,推导了一些阻纳的表达式。从那些表达式中可以发现阻纳在有些情况下并不是有限值。例如,RC 复合元件的阻抗在 $\omega \to 0$ 时是无限值,(RC)复合元件的导纳在 $\omega \to \infty$ 时是无限值等等。这说明了将有限性条件作为阻纳的基本条件的不合理性。但也可以断言,对于由线性电学元件组成的电学系统,只要其阻纳符合有限性条件,那么它的实部与虚部之间就一定符合 K-K 转换的关系。下面就以符合有限性条件的 RC 复合元件的导纳及(RC)复合元件的阻抗为例来进行验证。

RC 复合元件的导纳由式 (1.3.15) 给出,根据式 (1.4.1) 的定义,有

$$P'(\omega)=\frac{R(\omega C)^2}{1+(\omega RC)^2} \tag{1.4.5}$$

$$P''(\omega)=\frac{\omega C}{1+(\omega RC)^2} \tag{1.4.6}$$

将式 (1.4.5) 代入式 (1.4.4),可有

$$\begin{aligned}P''(\omega)&=\left(\frac{2\omega}{\pi}\right)\int_0^{\infty}\left[\frac{R(xC)^2}{1+(xRC)^2}-\frac{R(\omega C)^2}{1+(\omega RC)^2}\right]\cdot\frac{1}{x^2-\omega^2}\cdot\mathrm{d}x\\&=\left(\frac{2\omega}{\pi}\right)\cdot\frac{RC^2}{1+(\omega RC)^2}\int_0^{\infty}\frac{1}{1+(xRC)^2}\cdot\mathrm{d}x\\&=\left(\frac{2\omega}{\pi}\right)\cdot\frac{RC^2}{1+(\omega RC)^2}\left[\arctan(xRC)\right]_0^{\infty}=\frac{\omega C}{1+(\omega RC)^2}\end{aligned} \tag{1.4.7}$$

故通过 K-K 转换关系得到的 $P''(\omega)$ 与式 (1.4.6) 完全一致,说明 RC 复合元件的导纳的实部与虚部之间符合 K-K 转换关系。同样,也可证明它们之间也符合式 (1.4.2) 与式 (1.4.3) 所给出的关系。

(RC) 复合元件的阻抗由式 (1.3.24) 给出,根据式 (1.4.1) 所给出的定义,有

$$P'(\omega)=\frac{R}{1+(\omega RC)^2} \tag{1.4.8}$$

$$P''(\omega)=-\frac{\omega R^2C}{1+(\omega RC)^2} \tag{1.4.9}$$

将式 (1.4.8) 代入式 (1.4.4),有

$$P'(\omega)=\left(\frac{2\omega}{\pi}\right)\int_0^{\infty}\left[\frac{R}{1+(xRC)^2}-\frac{R}{1+(\omega RC)^2}\right]\cdot\frac{1}{x^2-\omega^2}\cdot\mathrm{d}x$$

$$= -\left(\frac{2\omega}{\pi}\right)\cdot\frac{R^3C^2}{1+(\omega RC)^2}\int_0^\infty\frac{1}{1+(xRC)^2}\cdot dx$$

$$= -\left(\frac{2\omega}{\pi}\right)\cdot\frac{R^3C^2}{1+(\omega RC)^2}\cdot\frac{1}{RC}\cdot\left[\arctan(xRC)\right]_0^\infty$$

$$= -\frac{\omega R^2C}{1+(\omega RC)^2} \tag{1.4.10}$$

可以看出,将式(1.4.8)代入式(1.4.4)积分后得到的正是式(1.4.9),这说明(RC)复合元件的阻抗符合 K-K 转换的关系。同样可以证明,(RC)复合元件的阻抗的实部与虚部之间也符合由式(1.4.2)和式(1.4.3)所给出的 K-K 转换关系。

应该说明,在上面的两个验证中,都使用了 1.3 节中关于线性电学元件参数 R、C、L 都是正值这一规定,所以在验证中没有讨论 R 和 C 取值的正负的影响。

从上面的讨论中可以看出,由于 K-K 转换的基本条件包含了阻纳的 3 个基本条件,因此在满足有限性条件的情况下(当阻抗不满足有限性条件的情况下,可以用导纳数据;当导纳不满足有限性条件时,可以用阻抗数据),可以用阻纳数据的实部与虚部之间是否符合 K-K 转换关系来验证阻纳数据的可靠性。对于由线性电学元件组成的电学系统,其阻纳测量数据的可靠性并不存在严重的问题,但对于电极系统的电化学阻抗谱测量数据,却很有必要检验其可靠性。因此,近年来,K-K 转换关系在电化学阻抗谱数据分析中的应用成了一个很热门的课题[23,26~33]。在后面讨论电化学阻抗谱的有关部分,我们还要进一步讨论这一问题。

第 2 章　电化学阻抗谱与等效电路

2.1　电 极 过 程

我们把由化学性质和物理性质一致的物质组成的、与系统的其他部分之间有界面相隔的集合,叫做“相”。如果系统由两个相组成,其中一个相是电子导体,叫做电子导体相,另一个相是离子导体,叫做离子导体相,且在它们互相接触的界面上有电荷在这两个相之间转移,这个系统就叫做电极系统[20]。

这样的系统的主要特征是:伴随着电荷在两相之间转移,不可避免地同时会在两相的界面上发生物质的变化——由一种物质变为另一种物质,即化学变化。在电极系统中伴随着两个非同类导体相之间的电荷转移而在两相界面上发生的化学反应,称为电极反应。

电极反应发生在电极表面,即发生在电极材料也就是电子导体相与离子导体相接触的表面上,因此具有复相反应的特点。一个电极反应进行时,通常包含 3 个互相连续的主要过程:(1)反应物由相的内部向相界反应区传运。在电极材料是固体金属的情况下,除了在某些合金的阳极溶解过程中存在合金组分从金属相的内部向金属电极表面传运的问题外,一般主要是溶液相中的反应物向电极表面传运。(2)在相界反应区,反应物进行反应而生成反应产物。(3)反应产物离开相界反应区。其中第 1 与第 3 两个过程都是物质在一个相中的传运过程,故可以合起来统称为传质过程。它们并非在所有情况下都存在。例如,在纯金属的阳极溶解反应中,一般不存在第 1 个过程。如果反应产物是沉积在电极表面的固体,就往往不存在第 3 个过程。但总的说来,完成一个电极过程,总是必须经过相内的传质过程和相界区的反应过程这两大过程。相界区的反应过程,即上述第二个过程,是主要的过程,而且它又往往不是一个简单的过程,而是一系列吸附、电荷转移、前置化学反应和后置化学反应、脱附等步骤构成的复杂过程。其中电荷转移步骤是最主要的,因为任何一个电极反应都必须经过这一步骤。其他步骤,则视电极反应及其条件之不同,可能存在,也可能不存在。但就一般情况来说,一个电极反应的进行总要经过一系列互相连续的,也就是串联的步骤。在定常态(steady state, 以下简称“定态”)条件下,各个串联步骤的速度都是一样的,等于整个电极反应过程的速度。因此在定态条件下,如果各个串联步骤中有一个步骤受到的阻力最大,进行最困难,那么其他各个步骤的速度相对很快,因而整个反应的速度就将由这一步骤的进行速度所决定。这个阻力最大,进行最困难的步骤就叫做速度控制步骤(RDS)或简称控制步骤。例如,如果在相界反应区的反应步骤很容易进行,

反应产物离开电极表面的传质过程也很容易进行,只要反应物从溶液深处传运到电极表面,就可以进行反应而形成产物离开电极表面,整个反应的速度就决定于从溶液相深处向电极表面的传质过程的速度。这个传质过程,就是这一电极过程中的控制步骤。

本书不是研究电极反应及电极过程的专著,上述只是简单地介绍了电极反应及电极过程的一些特点。这些特点,从对于电极系统所测定的阻抗谱,即电化学阻抗谱中可以反映出来,因而使得电化学阻抗谱技术成为研究电极过程及电极界面现象的一个强有力的手段,也使得电化学阻抗谱技术具有自己的特点。本章要重点介绍的,就是电化学阻抗谱的定义及其特点。

2.2 电化学阻抗谱(EIS)

当一个电极系统的电位或流经电极系统的电流变化时,对应的流过电极系统的电流或电极系统的电位也相应地变化,这种情况正如一个电路受到电压或电流扰动信号作用时有相应的电流或电压响应一样。当我们用一个角频率为 ω 的振幅足够小的正弦波电流信号对一个稳定的电极系统进行扰动时,相应地电极电位就作出角频率为 ω 的正弦波响应,从被测电极与参比电极之间输出一个角频率是 ω 的电压信号,此时电极系统的频响函数,就是电化学阻抗。在一系列不同角频率下测得的一组这种频响函数值则就是电极系统的电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy)。因此,电化学阻抗谱就是电极系统在符合阻纳的基本条件时电极系统的阻抗频谱。同样,我们也可以定义电化学导纳谱。但文献中一般不采用电化学导纳谱这一术语,而用电化学阻抗泛指电极系统的阻纳。

与线性电学系统不同,电极系统并不能自然地满足阻纳的基本条件。这与电极系统的特点有关。一个电极反应的动力学过程,一般由两类变量控制,其中一类是描述电极系统状态的变量,如电极电位、电极表面上吸附层或表面膜的覆盖率、电极表面上成膜相的厚度、紧靠电极表面的溶液层中与电极反应有关的物质的浓度等等,它们叫做状态变量。另一类是控制参量,如反应速度常数、塔菲尔(Tafel)常数、扩散系数等等。在阻抗的测试过程中,由于是在恒温下进行测量,控制参量一般可保持不变,而状态变量则会发生变化。电极系统能否满足阻纳的 3 个基本条件,与电极反应的动力学规律有关,也与控制电极过程的状态变量的变化规律有关。下面就如何使电极系统满足阻纳的 3 个基本条件进行讨论。

2.2.1 因果性条件

当用一个正弦波的电位信号对电极系统进行扰动,因果性条件要求电极系统只对该电位信号进行响应。这就要求控制电极过程的电极电位以及其他状态变量都必

须随扰动信号——正弦波的电位波动而变化。控制电极过程的状态变量之中,有的状态变量,如电极电位本身既是扰动信号,又是一个重要的状态变量,它既决定了所研究的电极系统的电极反应速度,还决定了其他一些状态变量如电极表面上吸附层或表面膜的覆盖率等的数值水准,后者随电极电位的改变而改变。还有一些状态变量,如紧靠电极表面处的参与电极反应的反应物的浓度,则在不可逆电极过程中是随电极反应的电流密度变化而变化的。要使电极系统的响应与扰动之间符合因果性条件,必须保证这些控制电极过程速度的状态变量都最终随扰动信号而变化。对于由电学元件组成的电路来说,状态变量只有一个,而控制电极过程的状态变量则往往不止一个,有些状态变量对环境中其他因素的变化又比较敏感,要满足因果性条件必须在阻抗测量中十分注意对环境因素的控制。比如,要在实验中保持温度的恒定,因为温度的波动会造成电极电位的波动和引起其他状态变量的变化。此外还有一些状态变量不是电位的函数,它们不能用电化学阻抗谱方法来研究,但它们的波动会影响电化学阻抗谱的测量精度。

2.2.2 线性条件

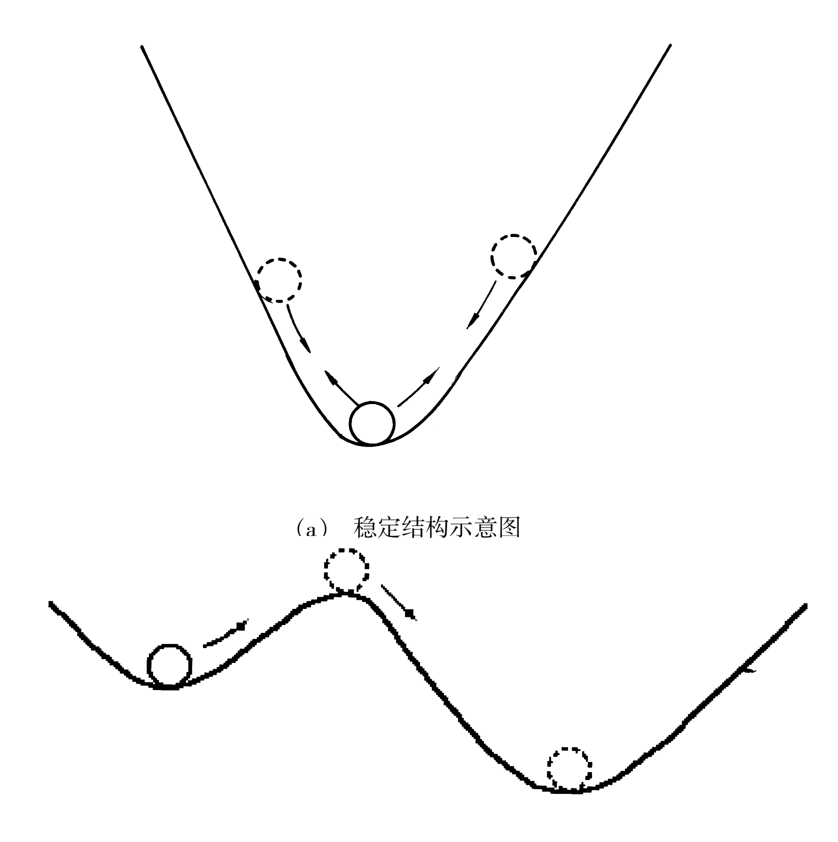
由于电极过程的动力学特点,电极过程速度随状态变量的变化与状态变量之间一般都不服从线性规律。只有当一个状态变量的变化足够小,才能将电极过程速度的变化与该状态变量的关系近似作线性处理。故为了使在电极系统的阻抗测量中线性条件得到满足,对体系的正弦波电位或正弦波电流扰动信号的幅值必须很小,使得电极过程速度随每个状态变量的变化都近似地符合线性规律,才能保证电极系统对扰动的响应信号与扰动信号之间近似地符合线性条件。总的说来,电化学阻抗谱的线性条件只能被近似地满足。我们把近似地符合线性条件时扰动信号振幅的取值范围叫做线性范围。每个电极过程的线性范围是不同的,它与电极过程的控制参量有关。如:对于一个简单的只有电荷转移过程的电极反应而言,其线性范围的大小与电极反应的塔菲尔(Tafel)常数有关,塔菲尔常数越大,其线性范围越宽。

2.2.3 稳定性条件

对电极系统的扰动停止后,电极系统能否回复到原先的状态,往往与电极系统的内部结构亦即电极过程的动力学特征有关。一般而言,对于一个可逆电极过程,稳定性条件比较容易满足。电极系统在受到扰动时,其内部结构所发生的变化不大,可以在受到小振幅的扰动之后又回到原先的状态。这种情况很像图 2.2.1(a) 中示意地表示的情况:在没有受到外力之前,小球稳定在底端;当受到不大的外力时,小球处于该井的斜壁上,一旦外力消失,小球仍然回到该井的底端。

但若像图 2.2.1(b) 中所示意的情况:小球受的外力太大或两井之间的壁垒很低,小球就会越过壁垒而落到别的井中,不能回复到原先状态。一个不可逆电极过程

就很容易出现类似的情况。比如，一个腐蚀金属电极的表面上,同时发生着阳极溶解



(a) 稳定结构示意图

(b) 不稳定结构示意图

图 2.2.1

与阴极还原反应,其电极表面也就不断地发生变化。当然,只要电极表面的变化不是很快,对体系的扰动幅度小,作用时间短,对体系的扰动停止后,该电极系统能够回复到离原先的状态不远的状态,也可以认为体系近似地满足了稳定性条件。但实际上,在对不可逆电极过程进行测量时,要近似地满足稳定性条件也往往是很困难的。这种情况在使用频率域的方法进行阻抗测量时尤为严重,因为用频率域的方法测量阻抗的低频数据往往很费时间,有时可长达几小时。这么长的时间中,电极系统的表面状态就可能发生较大的变化。很低频的交变电信号扰动在很长一段时间的半周期内实际上是单向的扰动,这也增加了体系保持稳定的难度。这种情况下,采用时-域转换的测量方法,通过快速傅立叶(Fourier)变换(FFT) 或拉普拉斯(Laplace)变换,从以时间 t 为变量的曲线得到阻抗谱就会缩短阻抗测量的时间,减小电极系统的变化程度,从而使其有可能近似地满足稳定性条件。

因此,在对电极系统进行阻抗测量时,阻抗的 3 个基本条件并不能自然地得到满

足,这是电化学阻抗谱的一个特点。基于这个特点,我们在进行电化学阻抗谱的测量时,必须注意尽可能满足这 3 个条件,并在阻抗数据的分析中注意阻抗数据的可靠性问题。

2.3　等效电路及等效元件

在满足阻纳 3 个基本条件的情况下,可以测出一个电极系统的电化学阻抗谱。如果能够另外用一些“电学元件”以及“电化学元件”来构成一个电路,使得这个电路的阻纳频谱与测得的电极系统的电化学阻抗谱相同,就称这一电路为该电极系统或电极过程的等效电路,称用来构成等效电路的“元件”为等效元件。

等效的“电学元件”归纳起来有下列 4 种。

2.3.1　**等效电阻** R

在电化学中的等效电阻如为正值,它与电学元件的“纯电阻”相同。但在电化学中有时可以遇到负值的等效电阻。与电学元件电阻一样,也用 R 来表示等效电阻,同时用 R 表示等效电阻的参数值。由于在电化学阻抗谱中都是按单位电极面积(cm^2)来计算等效元件的参数值的,所以作为等效元件,R 的量纲为 $Ohm \cdot cm^2$。现规定用希腊字母 Ω 作为 Ohm 的符号。

等效电阻的阻抗与导纳分别为

$$Z_R = R = Z'_R, \qquad Z''_R = 0 \tag{2.3.1}$$

$$Y_R = 1/Z_R = 1/R = Y'_R, \qquad Y''_R = 0 \tag{2.3.2}$$

故等效电阻的阻纳都只有实部,没有虚部,且阻纳的数值与频率无关。在阻抗复平面或导纳复平面上,它只能用实轴(横坐标轴)上一个点来表示。在以 $\log |G|$ 对 $\log f$ 作的波特图上,它用一条与横坐标平行的直线表示。由于它的阻纳的虚部总是为零,故当等效电阻为正值时,它的相位角　为零, 当等效电阻为负值时,它的相位角　= π,相位角都与频率无关。

在金属从活化状态转入钝化状态时,阳极曲线上有一个区间,在这个区间内阳极电流不是随电位升高而增大,而是随着电位的升高而降低。在这一区间测得的电化学阻抗谱的等效电路中,就包含有负值的等效电阻。我们将在后面用 K-K 转换验证法拉第导纳的一般表达式时证明,出现负值的等效电阻可以满足定态过程的稳定性条件。

2.3.2　**等效电容** C

在电化学中的等效电容与电学中的“纯电容”相同,通常用 C 作为等效电容的标

志,同时用 C 代表等效电容的参数值,即电容值,量纲为 F/cm^2。可以证明,在满足电极过程定态稳定性的条件下,测得的电化学阻抗谱的等效电路中如包含等效电容,其电容值 C 都应为正值。这一等效元件的阻抗和导纳分别为

$$Z_C = -j\frac{1}{\omega C}, \qquad Z'_C = 0, \qquad Z''_C = -\frac{1}{\omega C} \tag{2.3.3}$$

$$Y_C = j\omega C, \qquad Y'_C = 0, \qquad Y''_C = \omega C \tag{2.3.4}$$

它们只有虚部而没有实部。在阻抗复平面图上和导纳复平面图上,它以第 1 象限中与纵轴($-Z''$轴或 Y''轴)重合的一条直线表示。它的阻抗和导纳的模值分别为

$$|Z_C| = \frac{1}{\omega C} \tag{2.3.5}$$

$$|Y_C| = \omega C \tag{2.3.6}$$

故在波特图上,如以 $\log|Z_C|$ 对 $\log f$ 作图,得到的是一条斜率为 -1 的直线;如以 $\log|Y_C|$ 对 $\log f$ 作图,得到的是斜率为 1 的直线。由于阻纳的实部为零,故等效电容的相位角 $= \pi/2$,与频率无关。

2.3.3 等效电感 L

电化学中的等效电感与电学中的“纯电感”相同,用 L 作为等效电感的标志,用 L 代表等效电感的参数值,即电感值,量纲为 $H \cdot cm^2$。我们也将证明,如电化学阻抗谱的等效电路中包含等效电感 L,若电感值为负值,则表明电化学阻抗谱的测量中没有满足电极过程的定态稳定性条件。这就是说,在满足阻纳的基本条件时,如电化学阻抗谱的等效电路中包含等效电感 L,电感值 L 应总为正值。

等效电感的阻抗和导纳与“纯电感”一样,分别为

$$Z_L = j\omega L, \qquad Z'_L = 0, \qquad Z''_L = \omega L \tag{2.3.7}$$

$$Y_L = -j\frac{1}{\omega L}, \qquad Y'_L = 0, \qquad Y''_L = -\frac{1}{\omega L} \tag{2.3.8}$$

等效电感在阻抗复平面图(以 $-Z''$为纵轴)和导纳复平面图(以 Y''为纵轴)上是在第 4 象限与纵轴重合的一条直线。等效电感的阻抗和导纳的模值分别为

$$|Z_L| = \omega L \tag{2.3.9}$$

$$|Y_L| = \frac{1}{\omega L} \tag{2.3.10}$$

在波特图上,如以 $\log|Z_L|$ 对 $\log f$ 作图,是一条斜率为 $+1$ 的直线;如以 $\log|Y_L|$

对 $\log f$ 作图,是一条斜率为 -1 的直线。由于 Z_L' 与 Y_L' 为零,而 $-Z_L''$ 和 Y_L'' 为负值,故等效电感的相位角 $= -\pi/2$, 与频率无关。

2.3.4 常相位角元件(CPE) Q

电极与溶液之间界面的电双层,一般等效于一个电容器,称为电双层电容。但实验中发现,固体电极的电双层电容的频响特性与“纯电容”并不一致,而有或大或小的偏离,这种现象,一般称为“弥散效应”。在测量固体介电质的介电常数时,也有类似现象。这种“弥散效应”产生的原因,目前还没有完全搞清楚。由此而形成的一个等效元件,用 Q 表示,其阻抗为

$$Z_Q=\frac{1}{Y_0}\cdot(j\omega)^{-n},\quad Z_Q'=\frac{\omega^{-n}}{Y_0}\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right),\quad Z_Q''=\frac{\omega^{-n}}{Y_0}\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right),\quad 0<n<1 \tag{2.3.11}$$

其导纳为

$$Y_Q=Y_0(j\omega)^n,\quad Y_Q'=Y_0\cdot\omega^n\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right),\quad Y_Q''=Y_0\cdot\omega^n\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right),0<n<1 \tag{2.3.12}$$

因此,等效元件 Q 有两个参数:一个参数是 Y_0, 其量纲是 $\Omega^{-1}\cdot cm^{-2}\cdot s^{-n}$ 或 $S\cdot cm^{-2}\cdot s^{-n}$,由于 Q 是用来描述电容 C 的参数发生偏离时的物理量,故与 C 一样,Y_0 总取正值;另一个参数是 n, 无量纲的指数。在式 (2.3.11) 与 (2.3.12) 中应用了 Euler 公式:

$$j^{\pm n}=\exp\left(\pm j\frac{n\pi}{2}\right)=\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)\pm j\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \tag{2.3.13}$$

由 $-Z_Q''/Z_Q'$ 或由 Y_Q''/Y_Q' 得到这一元件相位角的正切为

$$\tan \ = \tan\left(\frac{n\pi}{2}\right),\ = \frac{n\pi}{2} \tag{2.3.14}$$

可以看出,相位角与频率无关,于是这一等效元件获得了常相位角元件(constant phase angle element) 的称号。这一等效元件的阻抗与导纳的模值分别为

$$|Z_Q|=\frac{\omega^{-n}}{Y_0} \tag{2.3.15}$$

$$|Y_Q|=Y_0\cdot\omega^n \tag{2.3.16}$$

因此在波特图上,以 $\log|Z_Q|$ 对 $\log f$ 作图时,得到的是斜率为 $-n$ 的直线,以 $\log|Y_Q|$ 对 $\log f$ 作图,得到的是斜率为 n 的直线。应该注意,我们将参数 n 的取值

范围定为 $0< n< 1$,从式 (2.3.11) 及式 (2.3.12) 可见,当 $n = 0$ 时,Q 还原为 R;当 $n = 1$ 时,Q 变为 C;当 $n = -1$ 时,Q 实为 L,我们定的 n 的取值范围,排除了这些特例。

与由简单的纯电学元件可以组成复合的电学元件一样,也可以由简单的等效元件组成复合的等效元件,即等效电路。从上面的介绍可知,等效电容、等效电感与单位面积的纯电容、纯电感相同,等效电阻虽然可以取负值,但其频率特征与纯电阻基本相同。因此由等效元件 R、C、L 之间通过串联、并联或既有串联又有并联组成的复合等效元件,其频谱特征与由电学元件组成的复合元件的频谱特征基本相同。如以几个最简单的复合元件而言,凡是以等效电阻 R 与 C 或 L 串联组成的复合元件,其频率响应在阻抗平面上也都表现为一条与虚轴平行的直线,而在导纳平面上都表现为一个半圆弧;凡是以等效电阻 R 与 C 或 L 并联组成的复合元件,其频率响应在导纳平面上表现为一条与虚轴平行的直线,而在阻抗平面上表现为一个半圆。但由于等效电阻 R 可取负值,故当等效电阻为负值时,它与 C 并联组成的复合等效元件的频率响应在阻抗平面上虽仍然表现为一个半圆,但该半圆出现在阻抗平面的第 2 象限中,其频率响应在导纳平面上虽仍表现为一条与虚轴平行的直线,但该直线也在导纳平面的第 2 象限中。对于等效电阻 R 与 C 或 L 串联组成的复合等效元件的频率响应,也能观察到类似的结果。

上面我们在介绍等效元件时,简单介绍了常相位角元件 Q 的频谱特征,这里再介绍一下由等效元件 Q 与等效电阻 R 串联组成的复合等效元件 RQ 以及由 Q 与 R 并联组成的复合等效元件(RQ)。

1. 由等效常相位角元件 Q 与等效电阻 R 串联组成的复合元件

用符号 RQ 来表示这一复合元件,它的阻抗为

$$Z = R + \left(\frac{1}{Y_0\omega^n}\right)\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) - j\left(\frac{1}{Y_0\omega^n}\right)\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \tag{2.3.17}$$

式 (2.3.17) 在阻抗平面上的轨迹为斜率等于 $\tan(n\pi/2)$ 而与实轴相交于 R 的一条直线,见图 2.3.1(a)。当 R 取正值时,这条直线位于第 1 象限。当 R 取负值时,该直线在 $|R| < (\omega^{-n}/Y_0)\cdot\cos(n\pi/2)$ 时,位于第 1 象限;在 $|R| > (\omega^{-n}/Y_0)\cdot\cos(n\pi/2)$ 时,位于第 2 象限;在 $|R| = (\omega^{-n}/Y_0)\cdot\cos(n\pi/2)$ 时,交于纵轴。

复合元件 RQ 的导纳为

$$Y = \frac{1}{R + \frac{\omega^{-n}}{Y_0}\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + j\frac{\omega^{-n}}{Y_0}\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)} \tag{2.3.18}$$

故其实部与虚部分别为

$$Y' = \frac{R + \left(\frac{\omega^{-n}}{Y_0}\right)\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{R^2 + 2R\left(\frac{\omega^{-n}}{Y_0}\right)\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + \left(\frac{\omega^{-n}}{Y_0}\right)^2} \tag{2.3.19}$$

$$Y'' = \frac{\left(\frac{\omega^{-n}}{Y_0}\right)\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{R^2 + 2R\left(\frac{\omega^{-n}}{Y_0}\right)\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + \left(\frac{\omega^{-n}}{Y_0}\right)^2} \tag{2.3.20}$$

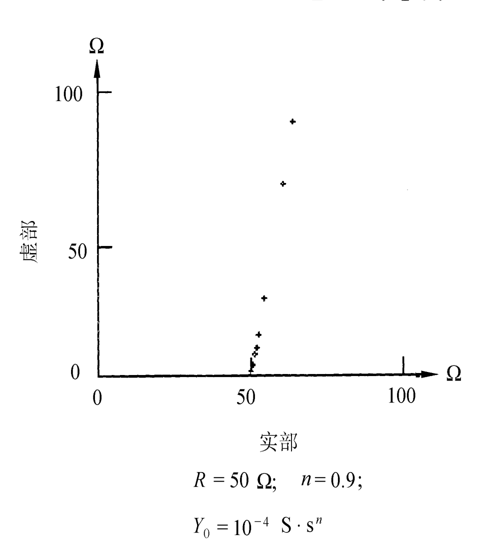


图 2.3.1(a)　RQ 复合元件频率响应谱的阻抗平面图

由式（2.3.19）及式（2.3.20）可得

$$Y'^2 + Y''^2 = \frac{1}{R^2 + 2R\left(\frac{\omega^{-n}}{Y_0}\right)\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + \left(\frac{\omega^{-n}}{Y_0}\right)^2} \tag{2.3.21}$$

$$Y' = R(Y'^2 + Y''^2) + \frac{\left(\frac{\omega^{-n}}{Y_0}\right)\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{R^2 + 2R\left(\frac{\omega^{-n}}{Y_0}\right)\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + \left(\frac{\omega^{-n}}{Y_0}\right)^2} \tag{2.3.22}$$

从式（2.3.20）可得

$$Y'' \cdot \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) = \frac{\left(\frac{\omega^{-n}}{Y_0}\right)\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{R^2 + 2R\left(\frac{\omega^{-n}}{Y_0}\right)\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + \left(\frac{\omega^{-n}}{Y_0}\right)^2} \tag{2.3.23}$$

将上式代入式 (2.3.22),经整理后得

$$Y'^2 - \frac{Y'}{R} + Y''^2 + \left(\frac{Y''}{R}\right)\cot\left(\frac{n\pi}{2}\right) = 0$$

在上式两侧都加上 $(1/2R)^2 + [\cot(n\pi/2)/2R]^2$, 即得

$$\left(Y' - \frac{1}{2R}\right)^2 + \left[Y'' + \frac{\cot\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{2R}\right]^2 = \frac{1 + \cot^2\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{(2R)^2}$$

注意到公式

$$1 + \cot^2\left(\frac{n\pi}{2}\right) = \frac{1}{\sin^2\left(\frac{n\pi}{2}\right)}$$

上式即可写成

$$\left(Y' - \frac{1}{2R}\right)^2 + \left[Y'' + \frac{\cot\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{2R}\right]^2 = \left[\frac{1}{2R\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)}\right]^2 \qquad (2.3.24)$$

式 (2.3.24) 是圆心为 $[1/2R, -\cot(n\pi/2)/2R]$,半径为 $1/[2|R|\sin(n\pi/2)]$ 的圆的方程。由式 (2.3.19) 及式 (2.3.20) 可见,Y'' 总是大于 0,而 Y' 则在 R 取正值时大于 0,此时在导纳平面图上的轨迹是第 1 象限的一段小于半圆的圆弧,圆心在第 4 象限,见图 2.3.1(b)。但在 R 取负值时,则 Y' 在 $|R| > (\omega^{n}/Y_0)\cdot\cos(n\pi/2)$ 时为负值,在 $|R| \leqslant (\omega^{-n}/Y_0)\cdot\cos(n\pi/2)$ 时为正值, 故其在导纳平面图上的轨迹是第 1 及第 2 象限中的一段圆弧。由于 R 为负值, 这段圆弧的圆心在第 2 象限,圆弧是一个大于半圆的圆弧。

对于 RQ 复合等效元件在导纳平面上的频响曲线,除了上面提到的圆弧之外,也还可能观察到近似的直线。从式 (2.3.18)~ 式 (2.3.20) 可知,若存在一个频率范围,在该频率范围内有 $(\omega^{-n}/Y_0)\cdot\cos(n\pi/2) \gg |R|$,那么在该频率范围内,复合元件 RQ 在导纳平面上的频响曲线就如一条直线, 这条直线的延长线通过圆心。从式 (2.3.18)~ 式 (2.3.20) 还可看出,在低频范围内, $(\omega^{-n}/Y_0)\cdot\cos(n\pi/2) \gg |R|$ 这一条件比较容易得到满足, 而在高频范围内,$(\omega^{-n}/Y_0)\cdot\cos(n\pi/2)$ 在数值上就比较小 , 较难满足 $(\omega^{-n}/Y_0)\cdot\cos(n\pi/2) \gg |R|$ 的条件,故还能在导纳平面上观察到 RQ 复合元件出现这样的频响曲线:在高频端是一段圆弧,在低频端是一段直线。

RQ 复合等效元件的频响曲线还有一个特例:当 $n = 0.5$ 时, 这一复合元件的阻抗为

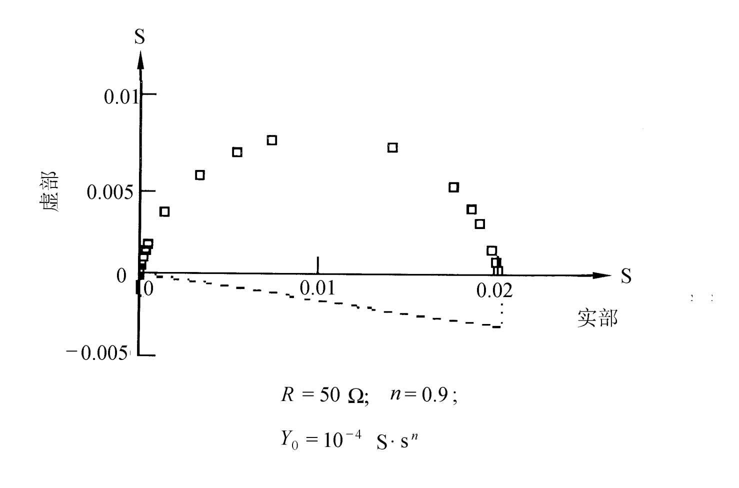


图 2.3.1(b)　RQ 复合元件频率响应谱的导纳平面图

$$Z=R+\frac{1}{Y_0\sqrt{2\omega}}-j\frac{1}{Y_0\sqrt{2\omega}} \tag{2.3.25}$$

因此,RQ 复合元件的频响曲线在阻抗平面图上是一条斜率为 + 1 而与实轴相交于 R 的直线。这与我们在后面将要介绍的由半无限扩散过程引起的 Warburg 阻抗 Z_W 与 R 串联而得的 RZ_W 复合元件的频响曲线是一样的。

2. 由等效常相位角元件 Q 与等效电阻 R 并联组成的复合元件

由符号 (RQ) 来表示这一复合元件,它的导纳为

$$Y=\frac{1}{R}+Y_0\omega^n\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)+jY_0\omega^n\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \tag{2.3.26}$$

因此该复合元件在导纳平面图上的频响曲线是斜率为 $\tan(n\pi/2)$ 而与实轴相交于 $1/R$ 的一条直线,如图 2.3.2。当 $R>0$ 时,该直线在第 1 象限。当 $R<0$ 时,该直线在第 1 及第 2 象限且与虚轴相交于 $Y_0\omega^n\sin(n\pi/2)$。

这一复合元件的阻抗为

$$Z=\frac{\frac{1}{R}+Y_0\omega^n\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)-jY_0\omega^n\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{\left(\frac{1}{R}\right)^2+\left(\frac{2}{R}\right)Y_0\omega^n\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)+(Y_0\omega^n)^2} \tag{2.3.27}$$

$$Z'=\frac{\frac{1}{R}+Y_0\omega^n\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{\left(\frac{1}{R}\right)^2+\left(\frac{2}{R}\right)Y_0\omega^n\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)+(Y_0\omega^n)^2} \tag{2.3.28}$$

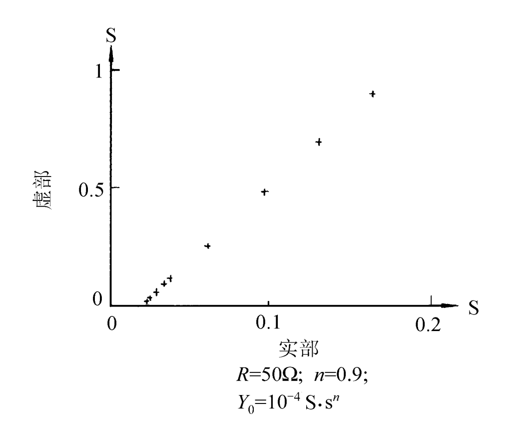


图 2.3.2 复合元件(RQ)在 $R>0$ 时的频率响应谱的导纳平面图

$$Z''=-\frac{Y_0\omega^n\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{\left(\frac{1}{R}\right)^2+\left(\frac{2}{R}\right)Y_0\omega^n\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)+(Y_0\omega^2)^2} \tag{2.3.29}$$

利用上面同样的方法,可以得到一个圆的方程:

$$\left(Z'-\frac{R}{2}\right)^2+\left[Z''-\frac{R\cot\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{2}\right]^2=\left[\frac{R}{2\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)}\right]^2 \tag{2.3.30}$$

这个圆的圆心为$[R/2, R\cot(n\pi/2)/2]$,半径为 $|R/2|/\sin(n\pi/2)$。由式(2.3.28)及式 (2.3.29)可知,Z''总是为负值,故当 R 为正值时,频响曲线是阻抗复平面图第 1 象限中的一段圆弧,由于阻抗平面图的纵坐标是 $-Z''$,故这段圆弧的圆心在第 4 象限,这段圆弧是第 1 象限中小于半圆的圆弧, 如图 2.3.3。当 R 为负值时,则 Z'在 $|1/R|\leqslant Y_0\omega^n\cos(n\pi/2)$ 时为正值,在 $|1/R|>Y_0\omega^n\cos(n\pi/2)$ 时为负值,故其在阻抗平面图上的轨迹是第 1 及第 2 象限中的一段圆弧,由于 R 为负值,圆弧的圆心在第 4 象限,这段圆弧是一个大于半圆的圆弧(见图 2.3.4)。

对于 (RQ) 复合元件在阻抗平面上的频响曲线,除了上面提到的圆弧之外,也可能观察到近似的直线。从式 (2.3.27)~ 式 (2.3.29) 可知,只要 $1/|R|$足够小,使得在测量的频率范围内总有$Y_0\omega^n\cos(n\pi/2)\gg 1/|R|$,那么 (RQ) 复合等效元件在阻抗平面上的频响曲线就近似于一条直线。一般情况是,只要电阻 R 的绝对值比较大,那么在高频端就较易满足 $Y_0\omega^n\cos(n\pi/2)\gg 1/|R|$,而在低频端,$\omega^n$是个小数值,在 Y_0 不很大的情况下, 较难满足 $Y_0\omega^n\cos(n\pi/2)\gg 1/|R|$, 在这种情况下, (RQ) 元件在阻抗平面图上的频响曲线在高频端是一条斜率为 $\tan(n\pi/2)$ 的直线,在低频端却又是一条圆弧。当然,若 R 的绝对值不大,Y_0 又较小,那么频响曲线就如上面讨论过的,

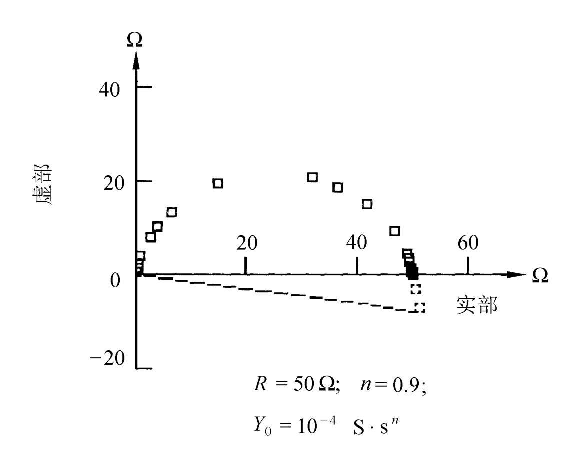


图 2.3.3　复合元件 (RQ) 在 $R > 0$ 时的频率响应谱的阻抗复平面图

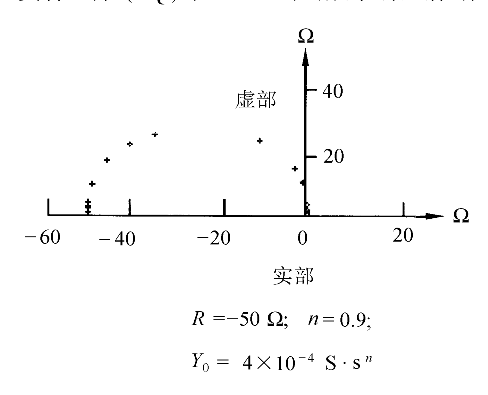


图 2.3.4　复合元件 (RQ) 在 $R < 0$ 时的频率响应谱的阻抗复平面图

是一段阻抗平面图上的圆弧。

当 $n = 0.5$ 时,这一复合元件的导纳为

$$Y = \frac{1}{R} + Y_0\sqrt{\frac{\omega}{2}} + jY_0\sqrt{\frac{\omega}{2}} \tag{2.3.31}$$

因此,(RQ)复合元件在导纳平面上是一条斜率为 1 而与实轴相交于 $1/R$ 的直线。这与 (RZ_W)复合元件的频响曲线是一样的。但在电化学中电阻 R 直接与 Warburg 阻抗 Z_W 相并联的情况是不多见的。

2.3.5　等效电路法的优缺点

迄今为止,等效电路方法仍然是电化学阻抗谱的主要分析方法。这是因为由等效电路来联系电化学阻抗谱与电极过程动力学模型的方法比较具体直观,尤其是在一

些简单的电化学阻抗谱的分析中，可以用一个电阻参数 R_s 表示从参比电极的鲁金毛细管口到被研究电极之间的溶液电阻，用一个电容参数 C_{dl} 代表电极与电解质两相之间的电双层电容，用一个电阻参数 R_t 代表电极过程中电荷转移所遇到的阻力（电荷转移在很多情况下是电极过程的速度决定步骤）。这时，这些等效元件的物理意义也是很明确的。从前面对复合元件及复合等效元件的分析中也可看出，通过元件之间的串并联，可以得到各种复合元件。通过各元件的取值不同，也可以得到形形色色的频响曲线。在大多数情况下，可以为电极过程的电化学过程的电化学阻抗谱找到一个等效电路。

但是，等效电路方法也有着一些不可避免的缺陷。首先，等效电路与电极反应的动力学模型之间一般来说并不存在一一对应的关系。如对于同一个反应机理，在不同的电极电位下，可以呈现相当于完全不同的等效电路的阻抗谱图。而且，在一些情况下，由等效元件组成的等效电路与阻抗谱图类型之间也不存在一一对应的关系。实际情况是，同一个阻抗谱可以由不同的等效电路来描述。图 2. 3. 5 所示，是一个具有两个时间常数的阻抗谱的阻抗平面图，从图中可以看到由两个容抗弧组成的频响曲线。这个阻抗谱是根据图 2. 3. 6(a)中的等效电路计算得到的。但由图 2. 3. 6(b)中的等效电路也可得到一个阻抗谱，可与图 2. 3. 5 中的阻抗谱几乎完全重合。故有时同一个阻抗谱可由不同的等效电路来描述。但很容易看出，图 2. 3. 6 中的两个不同的等效电路的物理意义是完全不同的。这一点在后面讨论电化学阻抗谱在评价涂层中的应用时，还要详细地进行讨论。

图 2. 3. 6 中的两个等效电路都由 3 个等效电阻及 2 个等效电容组成，但由于这些等效元件之间的组合方式不同，故由每个等效电路给出的阻抗表达式也各不相同。图 2. 3. 6 中，等效电路（a）与等效电路（b）的阻抗表达式，分别由式（2. 3. 32）及式（2. 3. 33）给出：

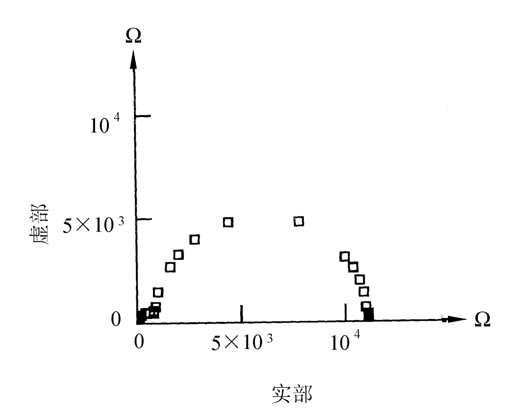
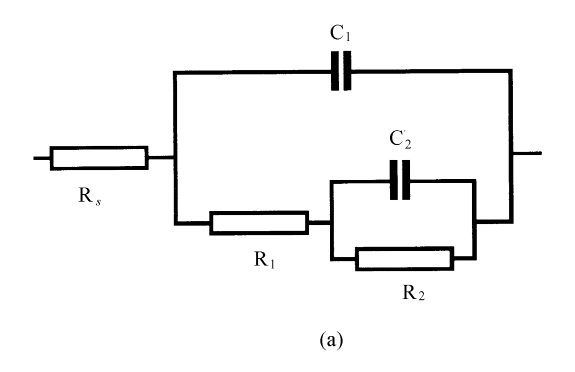
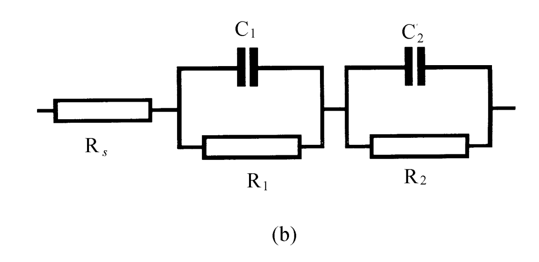


图 2. 3. 5　具有两个时间常数的阻抗谱的阻抗平面图



(a)



(b)

图 2.3.6　具有两个容抗弧的阻抗谱所对应的两个等效电路

$$Z = R_s + \cfrac{1}{j\omega C_1 + \cfrac{1}{R_1} + \cfrac{1}{j\omega C_2 + \cfrac{1}{R_2}}} \tag{2.3.32}$$

$$Z = R_s + \frac{1}{j\omega C_1 + \frac{1}{R_1}} + \frac{1}{j\omega C_2 + \frac{1}{R_2}} \tag{2.3.33}$$

图 2.3.5 中的阻抗谱是根据式 (2.3.32) 计算得到的。各元件的参数是:$R_s = 10\ \Omega$;$R_1 = 1000\ \Omega$;$C_1 = 10^{-5}$ F;$R_2 = 10^4\ \Omega$;$C_2 = 10^{-4}$ F。用我们编制的软件 Coat1 将该阻抗谱对式 (2.3.32) 及式 (2.3.33) 进行拟合, 其结果在图 2.3.7 中给出。可以看出:(1)由式 (2.3.32)及式 (2.3.33) 都可以很好地拟合由式 (2.3.32) 计算得到的阻抗谱;(2)尽管组合方式不同,但拟合得到的等效元件的参数值与计算时所代入的等效元件的参数值很接近。按式 (2.3.32)拟合所得各参数值在 3 位有效数字内同上述给定的数值,拟合的差方和为 2.14×10^{-14}。按式(2.3.33)拟合所得各参数值为:$R_s = 10\ \Omega$; $R_1 = 771\ \Omega$; $C_1 = 1.06\times 10^{-5}$ F; $R_2 = 1.11\times 10^4\ \Omega$;$C_2 = 1.05\times 10^{-4}$ F。拟合的差方和为 3.56×10^{-7}。

我们将式 (2.3.32) 与式 (2.3.33) 进行适当的变换,可分别得到

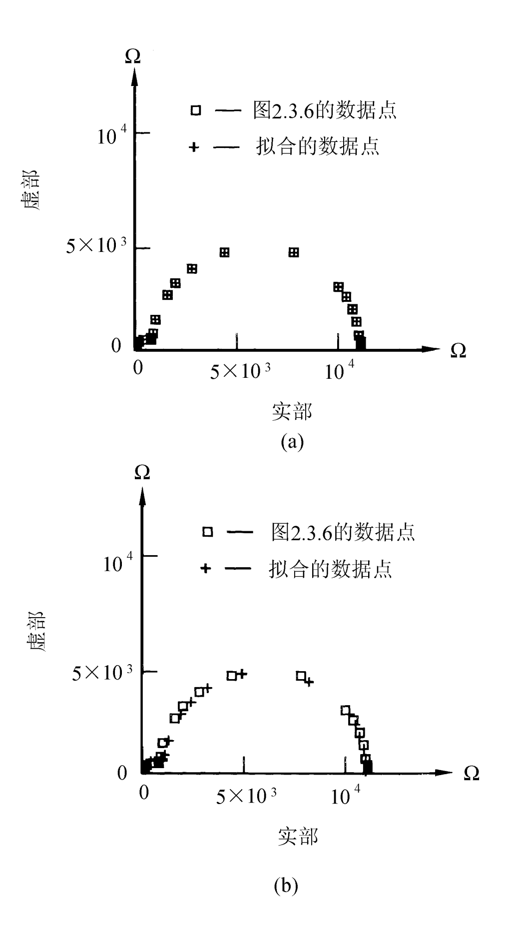


图 2.3.7　同一阻抗谱对两种不同的等效电路的拟合结果

(a)对等效电路 2.3.6(a)的拟合结果;(b)对等效电路 2.3.6(b)的拟合结果

$$Z = R_s + \frac{R_1 + R_2 + j\omega R_1 R_2 C_2}{1 - \omega^2 R_1 R_2 C_1 C_2 + j\omega(R_1 C_1 + R_2 C_2) + j\omega R_1 R_2} \tag{2.3.34}$$

$$Z = R_s + \frac{R_1 + R_2 + j\omega R_1 R_2 C_2 + j\omega R_1 R_2 C_1}{1 - \omega^2 R_1 R_2 C_1 C_2 + j\omega(R_1 C_1 + R_2 C_2)} \tag{2.3.35}$$

若我们设 $A = (R_1 + R_2 + j\omega R_1 R_2 C_2)/(j\omega R_1 R_2 C_1)$

$$B = (1 - \omega^2 R_1 R_2 C_1 C_2 + j\omega(R_1 C_1 + R_2 C_2))/(j\omega R_1 R_2 C_1)$$

且将 A,B 代入上述两式,可分别得到

$$Z = R_s + A/(B + 1/R_1) \tag{2.3.36}$$

$$Z = R_s + (A + 1)/B \tag{2.3.37}$$

因此,当 $A \gg 1, B \gg 1/R_1$ 时,以上两式几乎是等值的。这就说明了当这 5 个等效元件以不同方式组成物理意义截然不同的等效电路时,可以给出相同的阻抗谱且这 5 个等效元件的取值可以非常接近。

以上的讨论说明了一个阻抗谱可以用不同的等效电路来描述,在有些情况下,可以由相同的等效元件组成不同的等效电路,且在参数值很接近的情况下描述同一个阻抗谱。因此,用一个等效电路能否很好地描述一个阻抗谱来判断等效电路选择的合理性是不可靠的。这是等效电路方法的一个缺陷。

等效电路方法的另一个缺陷是,有些等效元件的物理意义不明确,而有些复杂电极过程的电化学阻抗谱又无法只用上面提到的 4 个等效元件来描述。如对于等效电感元件的物理意义,一直存在着争论[23]。人们无法如提出电双层电容一样,在电极系统中找到一个“电感器件”;也无法如用电阻来表征电极过程的阻力一样用“电感”来表征对电极过程的作用。因此,直到今天,还有人认为电化学阻抗谱中电感成分的贡献,即所谓的感抗弧(inductive loop),是由于体系不稳定造成的。对此,用等效电路方法无法澄清。

我们的研究表明,要克服传统的等效电路方法的缺陷,必须根据电极系统与电极过程的特点,依据阻纳的基本条件及一些动力学规律,来建立一些电化学元件及其具有明确物理意义的数学模型。为了区别于传统的等效电路方法,我们将这种方法叫做电化学阻抗谱分析的数学模型方法,其基本原理将在下一章介绍。

第 3 章　电极过程的表面过程法拉第导纳

3.1　电极反应表面过程的法拉第导纳一般表达式

当我们对一个电极系统进行电位扰动,电极系统的电极电位发生变化,流经电极系统的电流密度也就相应地变化。由电极系统的特点所决定,电极系统中的电流密度变化来自两部分:一部分来自电极反应的速度按照电极反应动力学的规律随着电位的变化而变化,另一部分的电流密度变化则来自电位改变时电双层两侧电荷密度发生变化而引起的“充电”电流。前一部分的电流直接用于电极反应,且服从法拉第定律,称为法拉第电流。由于后一部分电流不是直接由电极反应引起的,故叫做非法拉第电流。相应于法拉第电流的导纳叫做法拉第导纳,我们用 Y_F 表示,它的倒数叫做法拉第阻抗,用 Z_F 表示。整个电极系统的阻抗一般情况下可以示意地用图 3.1.1 近似地表示。图中 C_{dl} 表示电极与电解质溶液两相之间的电双层电容,R_s 表示从参比电极的鲁金毛细管口到被研究的电极之间的溶液电阻,Z_F 为电极过程的法拉第阻抗。

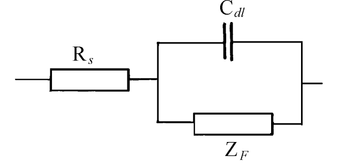


图 3.1.1　电极系统的阻抗示意图

由图 3.1.1 很容易得出这种情况下电极系统的阻抗表示式为

$$Z = R_s + \frac{1}{j\omega C_{dl} + Y_F} \tag{3.1.1}$$

式 (3.1.1) 中,Y_F 为法拉第导纳,它的表达式取决于电极反应的动力学机构。一般说来,当一个电极反应进行时,若其他条件不变,表示电极反应速度的法拉第电流密度 I_F 是电极电位 E、电极表面的状态变量 X_i 以及影响电极反应速度的反应粒子在电极表面处的活度 C_j 的函数[35~40]:

$$I_F = f(E, X_i, C_j), \quad i = 1, \cdots, n; \quad j = 1, \cdots, m \tag{3.1.2}$$

式 (3.1.2) 中,X_i($i = 1, \cdots, n$) 为影响电极反应速度的电极表面状态变量,根据阻纳基本条件中因果性条件的要求,这些状态变量都应是随电极电位 E 变化的变量,否则它们就不是影响法拉第导纳的状态变量;C_j($j = 1, \cdots, m$) 为影响电极反应的各反应粒子在靠近电极表面处的活度(通常以浓度表示)。C_j 作为 I_F 的变量,与 X_i 不同:对于一个可逆的电极反应,这些反应粒子的表面活度与电极电位之间的关系可由能

斯特（Nernst）方程来描述；但对于一个不可逆的电极反应，反应粒子的表面活度 C_j 与电极电位 E 之间并不存在直接的函数关系，而只与法拉第电流密度 I_F 有直接关系。故在有浓度极化的不可逆电极反应过程情况下，反应粒子的表面活度随着法拉第电流密度的变化而变化，而反应粒子的表面活度的变化情况又影响到法拉第电流密度的大小。当电极反应处于定态（用下标“ss”表示）时，E，X_i，C_j 都具有一定的数值：$(\mathrm{d}E/\mathrm{d}t)_{ss}=0$，$(\mathrm{d}X_i/\mathrm{d}t)_{ss}=0$，$(\mathrm{d}C_j/\mathrm{d}t)_{ss}=0$，相应的 I_F 也为定态值。如果我们在这种情况下，给电极系统一个电位扰动，使 E 变为 $E+\Delta E$，即，改变量为 ΔE，则在满足因果性条件时，变量 X_i 与 C_j 也会随之有一个改变量 ΔX_i 与 ΔC_j。作为这些变量的函数 I_F 也将有一个改变量 ΔI_F。根据式（3.4.2），将 I_F 作为 E，X_i，C_j 的多元函数作泰勒级数展开，可将 ΔI_F 表示成 ΔE，ΔX_i 和 ΔC_j 的函数。根据阻纳的线性条件，我们限制电位扰动 ΔE 很小，电位扰动引起的其他状态变量的改变量 ΔX_i，ΔC_j 的数值也很小，以致式（3.1.2）的泰勒展开式中除一次项外的高次项都可以忽略。此时 ΔI_F 可近似地表示成

$$\Delta I_F=\left(\frac{\partial I_F}{\partial E}\right)_{ss}\Delta E+\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial I_F}{\partial X_i}\right)_{ss}\Delta X_i+\sum_{j=1}^{m}\left(\frac{\partial I_F}{\partial C_j}\right)_{ss}\Delta C_j \tag{3.1.3}$$

式中下标“ss”表示定态，并有

$$\Delta E=E-(E)_{ss}$$
$$\Delta X_i=X_i-(X_i)_{ss},\qquad i=1,\cdots,n$$
$$\Delta C_j=C_j-(C_j)_{ss},\qquad j=1,\cdots,m$$

在导纳测量中，扰动信号为小振幅正弦波电位信号，为方便起见，如设初相位 $\Phi=0$，则有

$$\Delta E=|\Delta E|\cdot\exp(j\omega t) \tag{3.1.4}$$

在式（3.1.4）中，$|\Delta E|$ 为正弦波电位信号的幅值，ω 为正弦波的角频率。电极过程的法拉第导纳的定义为：$Y_F=\Delta I_F/\Delta E$。从式（3.1.3）可得

$$Y_F=\frac{1}{R_t}+\sum m_i\frac{\Delta X_i}{\Delta E}+\sum p_j\frac{\Delta C_j}{\Delta E} \tag{3.1.5}$$

式（3.1.5）中，$1/R_t=(\partial I_F/\partial E)_{ss}$，$R_t$ 为电极反应的电荷转移电阻，$m_i=(\partial I_F/\partial X_i)_{ss}$，$p_j=(\partial I_F/\partial C_j)_{ss}$。

前面已经说过，反应粒子的表面活度 C_j 是一种特殊的状态变量，在不可逆电极反应情况下，当法拉第电流通过电极系统时，反应粒子的表面活度 C_j 是随法拉第电流密度的变化而变化的，其变化规律则受反应粒子的传质过程的控制。在不同情况

下,反应粒子的表面活度的改变量 ΔC_j随法拉第电流密度的改变量 ΔI_F 的变化规律也各不相同。关于这个问题我们将在第 6 章作详细的讨论。

目前我们先考虑 $\Delta C_j = 0$ 的情况。此时式 (3.1.5) 成为

$$Y_F^0 = \frac{1}{R_t} + \sum_i m_i \frac{\Delta X_i}{\Delta E} \tag{3.1.6}$$

这是在电极反应过程不存在浓度极化情况下的法拉第导纳的一个表达式。我们把不存在浓度极化情况下的法拉第阻纳,亦即,由扩散过程引起的阻抗可以忽略的情况下的法拉第阻纳称为电极反应的表面过程法拉第阻纳。下面我们讨论表面过程法拉第导纳 Y_F^0 的表达式。$X_i (i = 1, \cdots, n)$ 为表面状态变量,它们可以是电极表面吸附粒子的覆盖度,也可以是电极表面氧化膜的厚度,但都必须是影响电极表面反应速度的表面状态变量,而且它们本身又是电极电位 E 的函数,随 E 的变动而变动的(不是 E 的函数的表面状态变量不对扰动 ΔE 作出响应,不能用 EIS 方法研究)。电极系统在受到电位扰动之后,状态变量也会偏离它们的定态值。在浓度极化不存在的情况下,状态变量 X_i的变化速率是包括电极电位在内的所有状态变量的函数:

$$\Xi_i = \frac{\mathrm{d}X_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\Delta X_i}{\mathrm{d}t} = g_i(E, X_k), \qquad i, k = 1, \cdots, n \tag{3.1.7}$$

在定态下,$(\mathrm{d}E/\mathrm{d}t)_{ss} = 0$,$(\mathrm{d}X_i/\mathrm{d}t)_{ss} = 0$,若状态变量 X_i 在受小振幅的正弦波电位信号的扰动下,满足线性条件, 将式 (3.1.7) 作泰勒级数展开,取其线性项,可得到

$$\Xi_i = b_i \Delta E + \sum_k J_{ik} \Delta X_k \tag{3.1.8}$$

式 (3.1.8) 中,$b_i = (\partial \Xi_i / \partial E)_{ss}$, $J_{ik} = (\partial \Xi_i / \partial X_k)_{ss}$。同时, 对于符合线性条件且达到定态的电极系统,$\Delta X_i$对于角频率为 ω 的正弦波扰动的响应,也应为同一角频率的正弦波,故有

$$\Xi_i = \frac{\mathrm{d}\Delta X_i}{\mathrm{d}t} = j\omega \Delta X_i, \qquad i = 1, \cdots, n \tag{3.1.9}$$

由式 (3.1.8) 及式 (3.1.9),可以得到

$$j\omega \Delta X_i = b_i \Delta E + \sum_{k=1}^{n} J_{ik} \Delta X_k \tag{3.1.10}$$

式(3.1.10) 表示了一个方程组,从方程组可以解得 ΔX_i,将 ΔX_i的解析式代入式 (3.1.6),即可得到Y_F^0 的表达式。下面, 我们讨论一下几种不同情况下 Y_F^0 的表达式。

3.2 几种情况下的 Y_F^0 的具体表达式

3.2.1 第一种情况为影响电极表面反应的状态变量只有电极电位 E

在这种最简单的情况下,法拉第电流密度只是电位 E 的函数,不为其他状态变量所影响,式 (3.1.6) 中的 m_i, 即 $(\partial I_F/\partial X_i)(i=1,\cdots,n)$ 都为零,故

$$Y_F^0=\frac{1}{R_t} \tag{3.2.1}$$

3.2.2 第二种情况为影响电极表面反应的状态变量为 E 及另一状态变量 X

由式 (3.1.10) 可得

$$j\omega\Delta X=b\Delta E+\left(\frac{\partial \Xi}{\partial X}\right)_{ss}\Delta X \tag{3.2.2}$$

设 $a=-(\partial \Xi/\partial X)_{ss}$,其量纲为 s^{-1},从式 (3.2.2) 可得

$$\frac{\Delta X}{\Delta E}=\frac{b}{a+j\omega} \tag{3.2.3}$$

将式 (3.2.3) 代入式 (3.1.6),有

$$Y_F^0=\frac{1}{R_t}+\frac{B}{a+j\omega} \tag{3.2.4}$$

式 (3.2.4) 中,$B=m\cdot b=(\partial I_F/\partial X)_{ss}(\partial \Xi/\partial E)_{ss}$,其量纲为 $\Omega^{-1}\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}$。

3.2.3 第三种情况为影响电极表面反应的状态变量为 E 及另外两个状态变量 X_1,X_2

由式 (3.1.10),可得

$$j\omega\Delta X_1=b\Delta E+J_{11}\Delta X_1+J_{12}\Delta X_2 \tag{3.2.5}$$

$$j\omega\Delta X_2=b\Delta E+J_{21}\Delta X_1+J_{22}\Delta X_2 \tag{3.2.6}$$

从上面两式可以解得

$$\frac{\Delta X_1}{\Delta E}=\frac{J_{12}b_2-J_{22}b_1+j\omega b_1}{D-\omega^2+j\omega T} \tag{3.2.7}$$

$$\frac{\Delta X_2}{\Delta E}=\frac{J_{21}b_1-J_{11}b_2+j\omega b_2}{D-\omega^2+j\omega T} \tag{3.2.8}$$

式 (3.2.7) 及式 (3.2.8) 中,$D=J_{11}J_{22}-J_{12}J_{21}$, 其量纲为 s^{-2},$T=-(J_{11}+J_{22})$,

其量纲为 s^{-1}。将上述两式代入式 (3.1.6) ,可得

$$Y_F^0 = \frac{1}{R_t} + \frac{A + j\omega B}{D - \omega^2 + j\omega T} \tag{3.2.9}$$

式(3.2.9)中,$A = m_1 b_2 J_{12} + m_2 b_1 J_{21} - m_1 b_1 J_{22} - m_2 b_2 J_{11}$,其量纲为$\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot s^{-2}$,$B = m_1 b_1 + m_2 b_2$,其量纲为 $\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$。

3.2.4 第四种情况为影响电极表面反应的状态变量为 E 及另外几个状态变量 X_i ($i = 1, \cdots, n$), 但状态变量 X_i($i = 1, \cdots, n$) 之间的相互影响可以忽略

在这种情况下,状态变量 X_i的变化速率只是电极电位 E 和这个状态变量 X_i 自身的函数。式 (3.1.10) 中,J_{ik}在 $i \neq k$ 的情况下都为零, 即$(\partial \dot{X}_i / \partial X_k)_{ss,\ i \neq k} = 0$。故式 (3.1.10) 可改写为

$$j\omega \Delta X_i = b_i \Delta E + J_{ii} \Delta X_i \tag{3.2.10}$$

从式 (3.2.10) 可以得到

$$\frac{\Delta X_i}{\Delta E} = \frac{b_i}{a_i + j\omega} \tag{3.2.11}$$

式 (3.2.11) 中, $a_i = -(\partial \dot{X}_i / \partial X_i)_{ss}$, $b_i = (\partial \dot{X}_i / \partial E)_{ss}$。将式 (3.2.11) 代入式 (3.1.6),可得

$$Y_F^0 = \frac{1}{R_t} + \sum_{i=1}^{n} \frac{B_i}{a_i + j\omega} \tag{3.2.12}$$

式中,$B_i = m_i b_i = (\partial I_F / \partial X_i)_{ss} (\partial \dot{X}_i / \partial E)_{ss}$。

3.3 表面过程法拉第阻纳的稳定性条件和 K-K 转换

3.3.1 表面过程法拉第阻纳的稳定性条件

在上面的讨论中,我们推导了几种不同情况下电极表面反应法拉第导纳的表达式。由于在推导过程中,只使用了因果性条件与线性条件,并没有涉及到具体的电极表面反应的动力学机构,因此这些表达式在一定范围内具有普适性。另外,阻纳的 3 个基本条件中,稳定性条件未在推导中应用,故我们应该考察一下稳定性条件对这些表达式的要求。为此,我们先对这些表达式作稳定性分析。

按阻纳的基本条件中的稳定性条件要求,对体系的扰动停止后,体系应能回复到受扰动前的状态。对于电极电位 E 是惟一的状态变量的电极反应过程,I_F惟一地决定于 E 。当 E 从偏离定态的数值恢复到原来的定态时的数值时,法拉第电流密度 I_F

也必然随之而恢复到原来的定态时的数值。因此,在这情况下定态过程必然是稳定的。对于除 E 外还有表面状态变量 $X_i(i=1,\cdots,n)$时,根据稳定性分析原理,这要求雅可比(Jacobi)矩阵 $[J_{ik}]$的本征值必须为负实数。对于我们上面讨论的第二种情况,这就要求 $J=(\partial\Xi/\partial X)_{ss}$为负实数,亦即表达式 (3.2.3) 中的 a 的数值须满足条件:$a>0$,且是实数。对于第四种情况,由于其雅可比矩阵为一对角矩阵,很容易看出,稳定性条件要求:$J_{ii}=(\partial\Xi_i/\partial X_i)_{ss}$为负实数,亦即表达式 (3.2.12) 中的 $a_i(i=1,\cdots,n)$ 的数值都满足条件 $a_i>0$,且为实数。

对于状态变量为 E,X_1 及 X_2 的情况,雅可比矩阵的本征值为

$$a=\frac{1}{2}\left(-T\pm\sqrt{T^2-4D}\right)$$

由于 a 必须为实数,故 $T^2\geqslant 4D$, 又由于 a 必须是负实数,故有

$$T>\left(T^2-4D\right)^{1/2}$$

可以解得:$D>0$。因此,按稳定性条件要求,式 (3.4.19) 中的参数 D 和 T 必须同时满足下列条件:$D>0,T>0,T^2\geqslant 4D$。

3.3.2 对法拉第阻纳的 Kramers-Kronig 转换检验

迄今为止,我们在忽略扩散阻抗的情况下,根据阻纳的基本条件及电极过程的特点建立了法拉第导纳的数学模型,并讨论了在各种情况下由电极反应的表面过程引起的法拉第导纳 Y_F^0 的具体表达式, 讨论了稳定性条件对这些表达式中相关参数的要求。在 Y_F^0 的表达式的推导过程中,我们只讨论了状态变量个数及其相互间的影响,因此,所建立的数学模型在各自范围内具有普适性,适合于各种反应机理的电极过程。为了验证这些表达式的可靠性, 下面对这些表达式用 Kramers-Kronig 转换来进行验证[26,34]。

首先,我们来考察一下由式(3.2.4)给出的 Y_F^0 的表达式。由式(3.2.4)及式(1.4.1)有

$$P'(\omega)=\frac{1}{R_t}+\frac{aB}{a^2+\omega^2} \tag{3.3.1}$$

$$P''(\omega)=\frac{-\omega B}{a^2+\omega^2} \tag{3.3.2}$$

将式 (3.3.1) 代入式 (1.4.4),有

$$P''(\omega)=\left(\frac{2\omega}{\pi}\right)\int_0^{\infty}\left[\frac{aB}{a^2+x^2}-\frac{aB}{a^2+\omega^2}\right]\cdot\frac{1}{x^2-\omega^2}\cdot\mathrm{d}x$$

$$= -\left(\frac{2\omega}{\pi}\right)\cdot\frac{aB}{a^2+\omega^2}\int_0^\infty\frac{1}{a^2+x^2}dx \tag{3.3.3}$$

当且仅当 $a>0$ 时,有

$$P''(\omega)= -\left(\frac{2\omega}{\pi}\right)\cdot\frac{aB}{a^2+\omega^2}\cdot\frac{1}{a}\cdot\left[\arctan\left(\frac{a}{x}\right)\right]_0^\infty=\frac{-\omega B}{a^2+\omega^2}$$

与式(3.3.2)完全一致。故式(3.2.4)在 $a>0$ 的情况下,符合式(1.4.4)所给出的K-K转换关系。且式(3.2.4)K-K 转换所必须满足的这个条件就是从定态过程稳定性分析提出的稳定性条件:$a>0$。

对于由式(3.2.9)给出的 Y_F^0 的表达式, 根据式(3.2.9)及式(1.4.1),有

$$P'(\omega)=\frac{1}{R_t}+\frac{AD-A\omega^2+\omega^2BT}{(D-\omega^2)^2+\omega^2T^2} \tag{3.3.4}$$

$$P''(\omega)= -\frac{\omega(AT-BD+\omega^2B)}{(D-\omega^2)^2+\omega^2T^2} \tag{3.3.5}$$

将式 (3.3.4) 代入式 (1.4.4),有

$$P''(\omega)=\left(\frac{2\omega}{\pi}\right)\int_0^\infty\left[\frac{AD-Ax^2+x^2BT}{(D-x^2)^2+x^2T^2}-\frac{AD-A\omega^2+\omega^2BT}{(D-\omega^2)^2+\omega^2T^2}\right]\cdot\frac{1}{x^2-\omega^2}\cdot dx$$

$$=\left(\frac{2\omega}{\pi}\right)\cdot\frac{1}{(D-\omega^2)^2+\omega^2T^2}$$

$$\cdot\int_0^\infty\frac{AD^2-AD\omega^2+BDT-ADT^2-x^2(AD+BD\omega-A\omega^2)}{\left[x^2+\left(\frac{T+\sqrt{T^2-4D}}{2}\right)^2\right]\left[x^2+\left(\frac{T-\sqrt{T^2-4D}}{2}\right)^2\right]}dx$$

由于积分式中出现根式,只有在 $T^2\geqslant 4D$ 时上式才能进行积分。将分母分离且简化后,得

$$P''(\omega)= -\left(\frac{2\omega}{\pi}\right)\frac{D(AT-BD+\omega^2B)}{\sqrt{T^2-4D}\,[(D-\omega^2)^2]}\int_0^\infty\left[\frac{1}{x^2+\left(\frac{T-\sqrt{T^2-4D}}{2}\right)^2}\right.$$

$$\left.-\frac{1}{x^2+\left(\frac{T+\sqrt{T^2-4D}}{2}\right)^2}\right]dx$$

上式在 $T>(T^2-4D)^{1/2}$ 的情况下得到

$$P''(\omega)= -\left(\frac{2\omega}{\pi}\right)\frac{D(AT-BD+\omega^2B)}{(D-\omega^2)^2+\omega^2T^2}\left\{\frac{2}{T-\sqrt{T^2-4D}}\left[\arctan\left(\frac{2x}{T-\sqrt{T^2-4D}}\right)\right]_0^\infty\right.$$

$$
-\frac{2}{T+\sqrt{T^2-4D}}\left[\arctan\left(\frac{2x}{T+\sqrt{T^2-4D}}\right)\right]_0^{\infty}\Bigg\}
$$

$$
=-\frac{\omega(AT-BD+\omega^2 B)}{(D-\omega^2)^2+\omega^2 T^2} \tag{3.3.6}
$$

式(3.3.6)与式(3.3.5)完全一致,证明式(3.2.9)在满足稳定性条件 $D>0, T^2\geqslant 4D$ 的情况下符合由式(1.4.4)给出的 K-K 转换关系。

对于式(3.2.12),很容易证明,在其满足稳定性条件,即式中的 $a_i(i=1, 2,\cdots, n)$都满足 $a_i>0$ 的情况下,该式也符合由式(1.4.4)所给出的 K-K 转换关系。

上面用 K-K 转换验证了 3 个法拉第导纳的表达式,证明了在符合稳定性条件对这些表达式中相关参数的要求时,这些表达式就符合由式(1.4.4)所给出的 K-K 转换关系。我们同样可以证明,这 3 个表达式在符合稳定性条件的要求时,也符合由式(1.4.5)及式(1.4.6)所给出的 K-K 转换关系。前面对 3 个表达式的推导中,我们都使用了因果性条件与线性条件,并通过定态过程的稳定性分析,得到了 3 个表达式的稳定性条件,因此,当表达式满足了稳定性条件时,这些表达式就符合了阻纳的基本条件。由于上面讨论的 3 个表达式都是导纳表达式,而对于电极反应过程而言,由于反应只能以有限的速度进行,其法拉第导纳在任何频率下都应该是个有限值,自然地满足有限条件。所以这些电极表面反应的法拉第导纳表达式符合 K-K 转换的 4 个条件,因而符合所有 K-K 转换关系[26,27]。

第 4 章　表面过程法拉第阻纳表达式与等效电路的关系[21,35~40]

4.1　法拉第阻纳的等效电路和相应的 EIS 谱图类型

根据式(3.1.1),如果以电容 C_{dl}表示非法拉第导纳且忽略参比电极至工作电极之间的溶液电阻 R_s,则在扩散阻抗可以忽略的情况下,整个电极系统的阻抗可表示为

$$Z = \frac{1}{j\omega C_{dl} + Y_F^0} \tag{4.1.1}$$

知道了 C_{dl}和 Y_F^0 或其倒数 Z_F^0 后,就可以按式(4.1.1)计算出电极系统的 EIS。

上一章中,我们讨论了扩散阻抗可以忽略的情况下法拉第导纳 Y_F^0 的数学模型,讨论了稳定性条件对 Y_F^0表达式中有关参数的要求,并用 K-K 转换对所推导的表达式进行了验证。这一章中我们要考察一下这些数学模型所表示的法拉第阻纳的等效电路并根据式(4.1.1)考察整个电极系统的 EIS 谱图的类型,同时还要讨论 Y_F^0 的数学表达式中各参数之间的数值关系在决定 EIS 的等效电路与谱图类型中的作用。在第 2 章中已经讨论了传统的用构造等效电路的方法来研究和解释电化学阻抗谱的长处和困难。为了将用状态变量表示法拉第阻纳的数学模型方法与用等效电路来研究 EIS 方法的优点结合起来,所以在这一章专门讨论两者之间的关系。同时,本章所讨论的理论上可能存在的 EIS 谱图类型也可为研究分析具体的 EIS 谱图提供参考。

首先来介绍两个重要的电化学参数。

1. 极化电阻 R_p

在讨论电极系统的电化学阻抗谱和谱图类型时,有一个重要的电化学参数要经常讨论到,而且在很多情况下测量 EIS 的主要目的之一就是为了测定这个参数,它就是极化电阻 R_p。极化电阻的定义是

$$R_p = (Z_F)_{\omega=0} \tag{4.1.2}$$

式中 $Z_F = 1/Y_F$,它表示电极过程的法拉第阻抗。$\omega = 0$ 就是输入信号中只有直流信号而没有交流信号。所以极化电阻 R_p实际上是一个相应于直流测量时测得的在电位为 E 时的电阻值,它的量纲与反应电阻或转移电阻 R_t相同,是 $\Omega\cdot cm^2$。它的物理意义

是:如以电流密度为横坐标而以电极电位为纵坐标绘制对所研究的电极系统的稳态极化曲线,在电极电位为 E 处这条极化曲线的斜率就是这一电极系统在电位为 E 时的极化电阻 R_p。一个腐蚀金属电极在腐蚀电位处的极化电阻与腐蚀速度即腐蚀电流密度成反比,所以在腐蚀电化学测量中经常测量腐蚀电位下的极化电阻,而不特别说明这是在腐蚀电位下的数值。

2. R_p 与 R_t 的差别

对于一个不可逆的电极过程,我们现在有了两个特征电阻参量,一个是式(3.1.5)中首次出现的电荷转移电阻 R_t,它的定义是

$$\frac{1}{R_t}=\left(\frac{\partial I_F}{\partial E}\right)_{ss} \tag{4.1.3}$$

另一个是式(3.5.1)定义的极化电阻 R_p。曾经有一些文献中将这两个电阻混为一谈,但实际上两者的定义和表现都有很大差别。电荷转移电阻 R_t 反映的是在电位为 E 时,电极过程中电荷穿过电极和电解质溶液两相界面的转移过程这一个步骤的难易程度:R_t 的数值愈小,电荷转移过程愈容易进行。**它永远是正的有限值**。而极化电阻 R_p 是在稳态下测得的电极电位-电流密度曲线在电位为 E 处的斜率,它所反映的是整个电极过程在电极电位为 E 时的动力学特征,它虽然在一般情况下是正的有限值,但有时它也可能是负的数值,甚至有时 R_p 可能为无穷大。如果 R_p 是负的数值,就表明稳态极化曲线在电位为 E 时电流密度是随极化值的增大而减小的。如果 R_p 的数值为无穷大,表明电极过程达不到稳态,亦即,测不到稳态的极化曲线。在一些包含非稳态扩散过程或包含电极表面有难溶或不溶的氧化膜成长过程的电极过程的阻抗谱中会遇到这种情况。只有在电极电位 E 是(除温度、压力和反应物浓度外)决定电极过程速度的惟一的状态变量时,极化电阻 R_p 才与电荷转移电阻 R_t 相等,而在一般情况下两者是不相等的。电化学阻抗谱图上 R_p 的特点如:是否为无穷大?如为有限值,是正值还是负值?如为正值,比 R_t 大还是小?等等,是区分阻抗谱图类型的重要依据之一。

4.2 除电极电位 E 以外没有或只有一个其他状态变量

4.2.1 除了电极电位 E 外没有其他状态变量

在这种情况下,

$$Z_F^0=R_t \tag{4.2.1}$$

整个电极系统的阻抗的等效电路是反应电阻 R_t 与电双层电容 C_{dl} 并联的电路。如有

弥散效应，则是 R_t 与常相位角元件 Q 并联的电路。其阻抗谱图型式已在以前讨论复合元件(RC)和复合元件(RQ)的阻纳频谱时讨论过，是一个位于第 1 象限的半圆弧或不足半圆的圆弧。这里不再重复。另外要说明的是在这种情况下，**也只有在这种情况下**，$R_p = R_t$。

4.2.2 除电极电位 E 外还有一个状态变量 X

在这种情况下

$$Y_F^0 = \frac{1}{R_t} + \frac{B}{a + j\omega} \tag{3.2.4}$$

在式(3.2.4)中，R_t 和 a 都必须是正值，只有 B 的符号可能为正，也可能为负。故可以分成两大类情况，下面分别讨论。

1. 第一类情况为 $B < 0$

在 m 和 b 异号时 $B < 0$。这种情况下

$$Y_F^0 = \frac{1}{R_t} - \frac{|B|}{a + j\omega} = \frac{a + j\omega - R_t|B|}{R_t(a + j\omega)} \tag{4.2.2}$$

容易导出

$$Z_F^0 = \frac{1}{Y_F^0} = R_t + \frac{R_t^2|B|}{a - R_t|B| + j\omega} \tag{4.2.3}$$

上式显示 Z_F^0 的等效电路是由电阻 R_t 和一个可表示成 $R_t^2|B|/(a - R_t|B| + j\omega)$ 的复合元件相串联而组成的电路。将上式稍作变换可得

$$Z_F^0 = R_t + \frac{\dfrac{R_t^2|B|}{a - R_t|B|}}{1 + j\omega\dfrac{1}{a - R_t|B|}} \tag{4.2.4}$$

与式(1.3.24)对照，这个复合元件是由电阻 R_a 和电容 C_a 并联组成的，R_a 和 C_a 分别为

$$R_a = \frac{R_t^2|B|}{a - R_t|B|} \tag{4.2.5}$$

$$C_a = \frac{1}{R_t^2|B|} > 0 \tag{4.2.6}$$

因此 Z_F^0 的等效电路的符号可写成 $R_t(R_aC_a)$，其表达式为

$$Z_F^0 = R_t + \frac{R_a}{1 + j\omega R_a C_a} \quad (4.2.7)$$

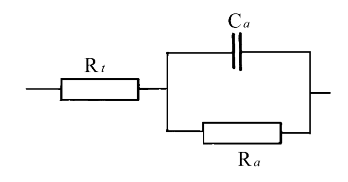


图 4.2.1 状态变量为 E 和 X 而 $B < 0$ 时 Z_F^0 一般情况下的等效电路图

一般情况下相应于式(4.2.7)的等效电路图示于图 4.2.1。容易验证,R_a 的量纲应为 $\Omega \cdot cm^2$, C_a 的量纲应为 F/cm^2。式(4.2.6)明确显示 C_a 应该总是正的数值,但根据式(4.2.4),R_a 却可以有 3 种情况:

(1) $a - R_t |B| > 0$

在这种情况下,$R_a > 0$。一般情况下 $C_a \gg C_{dl}$,故在阻抗平面图上呈现两个容抗弧。图 4.2.2 是 $R_s = 5\ \Omega \cdot cm^2$, $R_t = 50\ \Omega \cdot cm^2$, $C_{dl} = 10^{-4}\ F \cdot cm^{-2}$, $a = 1\ s^{-1}$ 和 $B = 0.01\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ 时的电极系统阻抗平面图。计算所得 R_a 和 C_a 的数值分别是 $50\ \Omega \cdot cm^2$ 和 $0.004\ F \cdot cm^{-2}$。

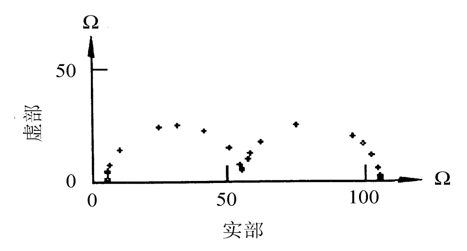


图 4.2.2 $B < 0$ 且 $a - R_t |B| > 0$ 时 EIS 阻抗复平面图

且由式(4.2.7)可知,极化电阻 $R_p = R_t + R_a > R_t$,为有限值。

(2) $a - R_t |B| = 0$

在 $a = R_t |B|$ 时,R_a 因而还有 R_p 为**无穷大**。R_a 无穷大就意味着图 4.2.1 中与 C_a 并联的电阻 R_a 断开,故此时的法拉第阻抗 Z_F^0 的等效电路的符号应为:R_tC_a,其表达式为

$$Z_F^0 = R_t - j\frac{1}{\omega C_a} \quad (4.2.8)$$

式中 C_a 仍由式 (4.2.5) 定义。图 4.2.3 是这一类型的阻抗谱的阻抗复平面图。相应于图 4.2.3 的参数是:$R_s = 5\ \Omega \cdot cm^2$, $R_t = 100\ \Omega \cdot cm^2$,$C_{dl} = 10^{-4}\ F \cdot cm^{-2}$,$a = 1\ s^{-1}$ 和 $B = -0.01\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$,计算所得的 C_a 的数值为 $0.01\ F \cdot cm^{-2}$。

在"阀金属"(valve metals)阳极氧化时,就曾观察到这种类型的阻抗复平面图。

(3) $a - R_t |B| < 0$

在这种情况下 R_a 为负值。不仅如此,且由于

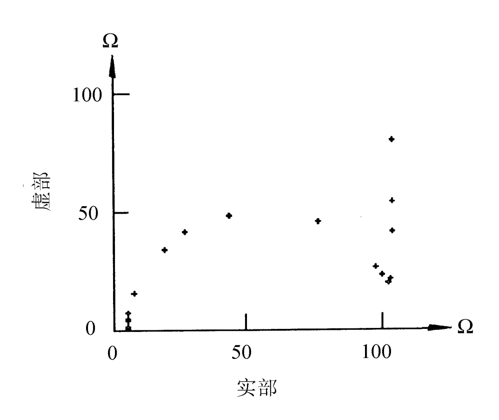


图 4.2.3　$B<0$ 且 $a-R_t|B|=0$ 时 EIS 阻抗复平面图

$$R_p=R_t+\frac{R_t^2|B|}{a-R_t|B|}=-\frac{aR_t}{R_t|B|-a}<0$$

R_p 也必为负值。这种类型的阻抗平面图如图 4.2.4,图 4.2.4 的参数是:$R_s=5\ \Omega\cdot\text{cm}^2$,$R_t=100\ \Omega\cdot\text{cm}^2$,$C_{dl}=10^{-4}\ \text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$,$a=0.5\ \text{s}^{-1}$和$B=-0.01\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$。计算所得的$R_a=-200\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, $C_a=0.01\ \text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$。一些过渡属金属如铁及其合金从活化区到钝化区的过渡区间,呈现这种类型的阻抗平面图。

从上面的讨论中可以看到,在 $B<0$,且 $a-R_t|B|<0$的情况下,法拉第阻抗的等效电路中包含一个取负值的电阻。由于我们是在满足稳定性条件的情况下进行讨论的,因此负的等效电阻是符合稳定性条件的。下面,我们对金属的活化-钝化过渡区的阻抗行为进行考察,以作为上述讨论的例证。

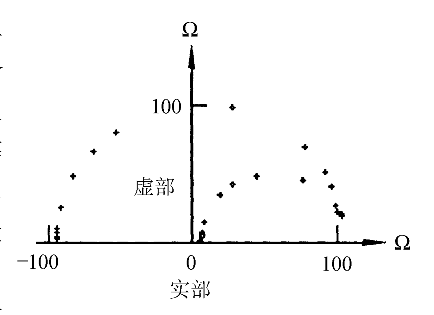


图 4.2.4　$B<0$ 且 $a-R_t|B|<0$ 时 EIS 阻抗复平面图

在金属的活化-钝化过渡区,金属电极表面上可以同时进行 3 个反应:

①金属的活性阳极溶解反应

$$\text{M}\longrightarrow\text{M}^{n_1+}+n_1\text{e}\qquad I_1\tag{i}$$

②生成钝化膜的反应

$$\text{M}+\text{A}^{n_2-}\longrightarrow\text{MA}+n_2\text{e}\qquad I_2\tag{ii}$$

此处 MA 表示钝化膜物质的分子;I_1 和 I_2 分别表示反应 (i)与 (ii)的电流密度。

③钝化膜的化学溶解反应

$$MA \longrightarrow M^{n_2+} + A^{n_2-} \qquad v_3 \qquad \text{(iii)}$$

若钝化膜的表面覆盖率(面积分数)为 θ,则上述诸反应的速度可表示为

$$I_1 = n_1 F k_1 (1-\theta) \exp(f_1 E)$$

$$I_2 = n_2 F k_2 (1-\theta) \exp(f_2 E)$$

$$v_3 = k_3 \theta$$

式中 $f_1 = \alpha_1 n_1 F / RT$, $f_2 = \alpha_2 n_2 F / RT$, F 为法拉第常数, α_1 和 α_2 分别为电极反应(i)与(ii)的转移系数。在这一体系中,除电极电位 E 外,另一个状态变量是钝化膜覆盖率 θ,θ 的变化速率为

$$\Xi = \frac{d\theta}{dt} = K I_2 - k_3 \theta$$

式中 K 为换算当量系数,故

$$\left(\frac{\partial \Xi}{\partial \theta}\right)_{ss} = K \left(\frac{\partial I_2}{\partial \theta}\right) - k_3 = -\frac{K I_2}{1-\theta} - k_3 < 0$$

满足定态过程的稳定性条件。现若 k_3 的数值很小,可以忽略不计,可以计算得到 a 和 b

$$a = -\left(\frac{\partial \Xi}{\partial \theta}\right)_{ss} = \frac{K I_2}{1-\theta} > 0$$

$$b = \left(\frac{\partial \Xi}{\partial E}\right)_{ss} = K \left(\frac{\partial I_2}{\partial E}\right)_{ss} = K f_2 I_2 > 0$$

流过电极的法拉第电流为 $I_F = I_1 + I_2$,故

$$m = \left(\frac{\partial I_F}{\partial \theta}\right)_{ss} = -\frac{I_1 + I_2}{1-\theta} < 0$$

$$B = m \cdot b = -\frac{K f_2 I_2 (I_1 + I_2)}{1-\theta} < 0$$

因此这种情况下的 EIS 谱图属于我们讨论的 $B < 0$ 这一类。又由于

$$\frac{1}{R_t} = \left(\frac{\partial I_F}{\partial E}\right)_{ss} = f_1 I_1 + f_2 I_2$$

故得

$$a - R_t |B| = \frac{K I_1 I_2 (f_1 - f_2)}{(1-\theta)(f_1 I_1 + f_2 I_2)}$$

因此,若 $f_1 = f_2$,就有 $a - R_t |B| = 0$,会得到图 4.2.3 那样的谱图。这就是阀金属阳极氧化的情况。若 $f_1 < f_2$,就会得到 $a - R_t |B| < 0$,R_a 与 R_p 将是负值,阻抗复平面图将是图 4.2.4 那种类型。若转移系数 α_1 和 α_2 的数值相差不大,则只有在 $n_1 < n_2$ 时,也即在金属的活性阳极溶解反应(i)中生成的金属离子的价数低于成膜反应(ii)中生成的钝化膜中的金属离子价数时,才会得到负的 R_p 值,这正是铁等过渡金属钝化时发生的情况。

另外,若 v_3 不可忽略,则

$$a = \frac{KI_2}{1-\theta} + k_3$$

$$a - R_t |B| = -\frac{KI_1I_2(f_1 - f_2)}{(1-\theta)(f_1I_1 + f_2I_2)} + k_3$$

故若 R_p 为负值,k_3 的数值不能很大,亦即,钝化膜的化学溶解速度不能很大。

2. 第二类情况为 $B > 0$

在 $B > 0$ 时,法拉第导纳的表达式可写为

$$Y_F^0 = \frac{1}{R_t} + \frac{1}{\frac{a}{B} + j\omega\frac{1}{B}} = \frac{1}{R_t} + \frac{1}{R_o + j\omega L} \tag{4.2.9}$$

式中

$$R_o = a/B > 0 \tag{4.2.10}$$

$$L = 1/B > 0 \tag{4.2.11}$$

R_o 是等效电阻,其量纲为 $\Omega \cdot cm^2$;L 是等效电感,其量纲为 $H \cdot cm^2$。式(4.2.9)表明,法拉第阻抗 Z_F^0 是由电荷转移电阻 R_t 和一个由等效电阻 R_o 和等效电感 L 串联组成的复合元件 R_oL 相并联所组成,其符号应为:$(R_t(R_oL))$,Z_F^0 的等效电路如图 4.2.5。

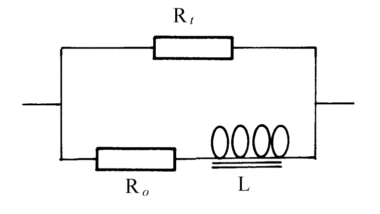


图 4.2.5 状态变量为 E 和 X 而 $B > 0$ 时 Z_F^0 的等效电路图

在参数值为 $R_s = 5\ \Omega \cdot cm^2$,$R_t = 100\Omega \cdot cm^2$,$C_{dl} = 10^{-4}\ F \cdot cm^{-2}$,$a = 0.5\ s^{-1}$ 和 $B = 0.01\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ 时的阻抗复平面图示于图 4.2.6。由这些参数计算所得的 $R_o = 50\ \Omega \cdot cm^2$, $L = 100\ H \cdot cm^{-2}$。

由式 (4.2.10) 和式 (4.2.11) 可知,R_o 与 L 总是为正值。另外,由于 a 必须为正值,故对于极化电阻 R_p 有

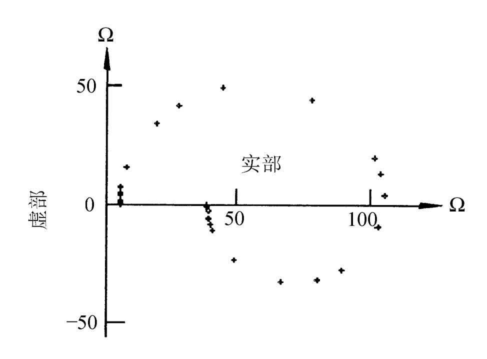


图 4.2.6　$B>0$ 时 EIS 的阻抗复平面图

$$R_p=\frac{a}{a+R_tB}\cdot R_t<R_t$$

因此这一类情形中,极化电阻 R_p 也总是为正值而且总是**小于** R_t。

4.2.3　需进一步讨论的几个问题

从上面的讨论可知,当 $B>0$ 时,法拉第阻抗中出现感抗成分。为了进一步说明电化学阻抗谱出现电感频响行为的物理意义,我们对式 (3.2.4) 稍作一些讨论。

由于在定态下

$$(\Xi)_{ss}=\left(\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t}\right)_{ss}=0$$

故有

$$\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}E}=-\frac{\left(\frac{\partial\Xi}{\partial E}\right)_{ss}}{\left(\frac{\partial\Xi}{\partial X}\right)_{ss}}=\frac{b}{a}$$

从而可以将式(3.2.4)中的 Y_F^0 重写为

$$Y_F^0=\frac{1}{R_t}+\frac{m\dfrac{b}{a}}{1+j\omega\dfrac{1}{a}}=\frac{1}{R_t}+\frac{\left(\dfrac{\partial I_F}{\partial X}\right)_{ss}\dfrac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}E}}{1+j\omega\tau}\tag{4.2.12}$$

式中 $\tau=1/a>0$,量纲是时间,s。它实际上就是状态变量 X 的弛豫过程的时间常数,其意义我们将在下一章讨论。上式的等式右侧的第一项反映电位的改变,通过它引起电双层中电场强度的改变而使电流密度改变,这一项永远为正值。上式的等号右侧的第二项反映电位的改变通过它对状态变量 X 的影响而使电流密度改变。如这一项也

为正值,那就表明电位的改变通过上述两种途径对电流密度所起的作用的方向是一致的,这就会引起 EIS 中的感抗成分而在等效电路中出现电感等效元件,其条件就是 $B>0$ 或 m 与 b 同号。从式(4.2.11)可知,这也就是要求 $(\partial I_F/\partial X)_{ss}$ 与 dX/dE 同号,亦即,如果 X 的增加是使 I_F 减小,则电位升高使 X 的数值减小,反之亦然。

在实际的 EIS 测量中,经常会出现感抗。现在了解了 EIS 中感抗的物理意义,就比较容易对测得的 EIS 中的感抗作出解释。作为例证,下面举出能导致 $B>0$ 因而出现感抗的 4 种电极过程类型:

(1) 由于某一中间产物而引起感抗成分

这类反应的模式是

$$R+A \longrightarrow P_1+e \qquad I_1 \tag{i}$$

$$P_1 \longrightarrow P+e \quad (RDS) \qquad I_2 \tag{ii}$$

式中 R 和 A 为反应物,P 为最终产物,而 P_1 为中间产物。现令 X 表示中间产物 P_1 的活度,于是

$$\Xi=\frac{dX}{dt}=K(I_1-I_2)$$

$$b=\left(\frac{\partial \Xi}{\partial E}\right)_{ss}=K\left[\left(\frac{\partial I_1}{\partial E}\right)_{ss}-\left(\frac{\partial I_2}{\partial E}\right)_{ss}\right]=K\left(\frac{1}{R_{t1}}-\frac{1}{R_{t2}}\right)$$

R_{t1},R_{t2} 分别是反应(i)与(ii)的电荷转移电阻。由于反应(ii)是速度控制步骤(RDS),R_{t2} 应该大于 R_{t1},因此,$b>0$。另一方面

$$I_F=I_1+I_2$$

由于反应(i)是不可逆反应,X 对 I_1 的影响可以忽略,故

$$m=\left(\frac{\partial I_F}{\partial X}\right)_{ss}\approx\left(\frac{\partial I_2}{\partial X}\right)_{ss}>0$$

因此得到 $B=mb>0$,法拉第阻抗中出现感抗成分。

(2) 由还原性吸附的缓蚀剂引起的感抗成分

这一类反应的模式是

$$\underset{1-\theta}{M}+A+e \Longrightarrow \underset{\theta}{(MA^-)_{ads}} \qquad (I_1)_{ss}=0 \tag{i}$$

$$\underset{1-\theta}{M} \longrightarrow M^{n+}+ne \qquad (I_2)_{ss}=I_F \tag{ii}$$

式中 M 代表金属电极;A 代表缓蚀剂,它通过反应(i)电化学吸附于金属电极表面。反应(i)是快反应,接近平衡状态。θ 表示被吸附的缓蚀剂在金属表面上的覆盖率。金属 M 的阳极溶解只能在未被缓蚀剂覆盖的表面部分进行。测得的法拉第电流密度近似地等于金属的阳极溶解电流密度 I_2。在这里,除了电极电位 E 外,另一个状态变量为缓蚀剂吸附的表面覆盖率 θ。于是

$$\Xi = \frac{d\theta}{dt} = K(I_{+1} - I_{-1})$$

$$b = \left(\frac{\partial \Xi}{\partial E}\right)_{ss} = -K\frac{F}{RT}[\alpha I_{+1} + (1-\alpha)I_{-1}] < 0$$

式中 I_{+1}是反应(i)从左向右的还原反应的电流密度,I_{-1}是它的逆反应的电流密度。而

$$m = \left(\frac{\partial I_F}{\partial \theta}\right)_{ss} = -\frac{I_2}{1-\theta} < 0$$

因而 $B = mb > 0$,出现感抗成分。事实上,许多界面型缓蚀剂(interface inhibitor)对于钢铁在不含卤素离子的酸中的缓蚀作用主要抑制阳极过程,且缓蚀剂在钢铁表面的吸附大多随电位的升高而减弱,因此在这种体系中测得的 EIS 一般都呈现感抗。

(3) 由于催化效应而引起感抗成分

考虑下列反应模式:

$$R + A \longrightarrow P_1 + e \qquad (RDS) \qquad I_1 \qquad (i)$$

$$P_1 \longrightarrow A + P + e \qquad I_2 \qquad (ii)$$

上述反应的特点是,A 既是反应的最终产物之一,同时又是作为速度控制步骤的反应(i)的反应物之一。令 X 代表 A 的活度,R_{t1}和 R_{t2}分别表示反应(i)和反应(ii)的电荷转移电阻。由于反应(i)是速度控制步骤,故 $R_{t1} > R_{t2}$,又由于(ii)是不可逆反应,故 $(\partial I_2/\partial X)_{ss} = 0$。因此有

$$I_F = I_1 + I_2,\ m = \left(\frac{\partial I_F}{\partial X}\right)_{ss} = \left(\frac{\partial I_1}{\partial X}\right)_{ss} > 0$$

及

$$\Xi = \frac{dX}{dt} = K(I_2 - I_1),\ b = \left(\frac{\partial \Xi}{\partial E}\right)_{ss} = K\left(\frac{1}{R_{t2}} - \frac{1}{R_{t1}}\right) > 0$$

从而得到 $B = mb > 0$,出现感抗成分。

(4) 钝化的金属表面上孔蚀诱导期中由于孔核形成而引起的感抗成分

在钝化的金属表面的孔蚀诱导期中,除电极电位 E 外,还有一个状态变量是钝化膜的厚度 l。通过钝化膜的电极反应的法拉第电流 I_F 随着钝化膜的增厚而减小,故有

$$m=\left(\frac{\partial I_F}{\partial l}\right)_{ss}<0$$

另一方面,在 Cl^- 离子富集的孔蚀活性点,钝化膜的溶解速度远比正常状态下的钝化膜的溶解速度高得多,也就是,孔蚀活性点处的法拉第导纳要比电极其余表面部分的法拉第导纳大得多,因而测得的 EIS 主要是反映了孔蚀活性点处的电化学阻抗谱特征。可以证明,在孔蚀活性点处,$b=(\partial l/\partial E)_{ss}$为负值,故得到 $B=mb>0$,出现感抗成分。

现在我们进一步讨论两个问题:第一个问题是在反应机理没有改变的情况下,由于状态变量的数值水准不同,相应的 EIS 可以相当于不同的等效电路。

今考虑如下一种反应途径:金属电极首先以快反应的方式,氧化性吸附溶液中某一物质而形成吸附的中间产物,然后中间产物进一步氧化成最终产物,后一反应是速率控制步骤:

$$M+A \longrightarrow IN+e^- \qquad I_1=I_{+1}-I_{-1} \tag{i}$$

$$IN \longrightarrow P+e \qquad (RDS) \qquad I_2 \tag{ii}$$

令 θ 表示吸附的中间产物 IN 覆盖于电极表面的面积分数,则有

$$I_{+1}=k_{+1}C_A(1-\theta)$$
$$I_{-1}=k_{-1}\theta$$
$$I_2=k_2\theta$$

以上各式中 C_A 表示溶液中靠近电极表面处 A 的浓度,且所有的形式上的速率常数 k_i遵循 Tafel 式,由于 A 的扩散而引起的扩散阻抗可忽略。在这种情况下,除 E 外惟一的状态变量是 θ。

$$\Xi=\frac{d\theta}{dt}=K(I_1-I_2)$$

K 是转换系数。可以证明在定态下有

$$\theta=\frac{k_{+1}C_A}{k_{+1}C_A+k_{-1}+k_2}$$

如两步电极反应的转移系数 α 的数值近似相同,于是有

$$b=\frac{F}{RT}\cdot\frac{Kk_{+1}C_Ak_{-1}}{k_{+1}C_A+k_{-1}+k_2}>0$$

式中 F 是法拉第常数,R 为气体常数,T 为绝对温度,K 为转换系数。

$$m=k_2-k_{+1}C_A-k_{-1}=\frac{k_{+1}C_A-2(k_{+1}C_A+k_{-1})\theta}{\theta}$$

在 $\theta<(k_{+1}C_A)/[2(k_{+1}C_A+k_{-1})$ 的低覆盖度时,$m>0$,因而 $B>0$,在 EIS 的阻抗复平面图上出现感抗弧,对应的等效电路中有等效元件电感。但是,无论 C_A 的增大或 E 的升高都会使 θ 的数值增大。当条件使得 θ 的数值足够大以至使得 $m<0$ 时,就会使 $B<0$ 而在 EIS 的阻抗复平面图的低频端出现容抗弧,等效电路中只有等效电容而没有等效电感。故**等效电路与反应机理不是一一对应的**。

我们要进一步讨论的第二个问题是,如果稳定性条件不满足,即在 $a<0$ 的情况下,将会出现什么样的阻抗谱?

从式(3.2.4),可以得到电极表面反应的法拉第阻抗的表达式:

$$Z_F^0=\frac{1}{Y_F^0}=\frac{R_t^2aB+R_ta^2+R_t\omega^2}{(a+R_tB)^2+\omega^2}+j\frac{\omega BR_t^2}{(a+R_tB)^2+\omega^2} \tag{4.2.13}$$

可以看出,法拉第阻抗的虚部与 a 的正负取值无关,只与 B 及 R_t 的取值有关。由于 R_t 总为正值,故由 B 的正负决定了阻抗虚部的正负。当 $B<0$ 时,阻抗的虚部小于零,阻抗的频响曲线应该是在阻抗复平面图中横轴上方的容抗弧;当 $B>0$ 时,阻抗的频响曲线应该是在阻抗复平面图中横轴下方的感抗弧。法拉第阻抗的实部受 a 值取正负值的影响。下面讨论 a 为负值时,可能出现的频响曲线的特征,分 $B<0$ 及 $B>0$ 两种情况讨论。

第一种情况:$B<0$　由于 $B<0$ 时,法拉第阻抗在阻抗复平面上的频响曲线仍然是一个容抗弧,故其所对应的等效电路仍须由图 4.2.1 给出,两个等效元件的参数 R_a,C_a 由下列两式给出:

$$R_a=-\frac{R_t^2|B|}{|a|+R_t|B|} \tag{4.2.14}$$

$$C_a=\frac{1}{R_t^2|B|} \tag{4.2.15}$$

从式(4.2.15)可知,等效电容与 a 值无关且总为正值,说明无论是否满足稳定性条件,等效电容与纯电容一样,都不可能出现负值。从式(4.2.14)可知,等效电阻 R_a 在 $a<0$ 的情况下却总取负值,且其绝对值总小于 R_t。另一方面,从式(4.2.13)可知,法拉第阻抗的实部为

$$Z_F^{0'}=\frac{R_t^2 aB+R_t a^2+R_t\omega^2}{(a+R_t B)^2+\omega^2} \tag{4.2.16}$$

由于 a 与 B 都为负值,R_t 总为正值,故 $Z_F^{0'}$ 在所有的频率范围内都为正值,法拉第阻抗所对应的阻抗谱应为位于阻抗复平面图中第 1 象限的一个容抗弧,由于

$$R_p=R_t-\frac{R_t^2|B|}{(|a|+R_t|B|)}=\frac{R_t|a|}{|a|+R_t|B|}>0$$

故 R_p 为正的有限值,且有 $R_p<R_t$。这种类型的阻抗复平面图如图 4.2.7。图 4.2.7 的参数值是:$R_t=100\ \Omega\cdot \mathrm{cm}^2$, $C_{dl}=10^{-4}\ \mathrm{F}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$, $a=-1\ \mathrm{s}^{-1}$和 $B=-0.02\ \Omega^{-1}\cdot\mathrm{cm}^{-2}\cdot\mathrm{s}^{-1}$。

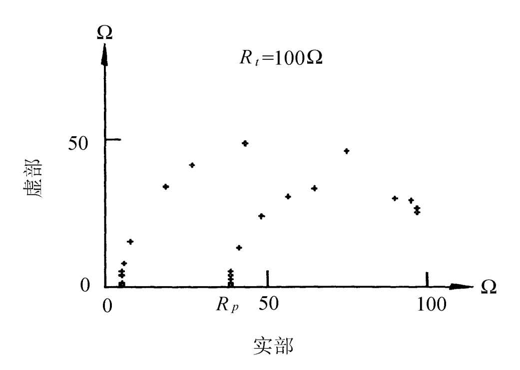


图 4.2.7　若 $a<0$, $B<0$ 时 EIS 所呈现的阻抗复平面图

从图 4.2.7 可以看出,当电极过程的阻抗测量不满足稳定性条件时,若电化学阻抗的频响曲线是两个容抗弧,那么这个容抗弧中包含有负电阻的贡献,且这个容抗弧全部都落在第 1 象限中。因此,当我们在法拉第阻抗的测量中发现有 $R_p>0$,且不存在感抗而 $R_p<R_t$ 的情况时,就要检验一下阻抗测量是否满足稳定性条件。另外需要注意的是,在电化学阻抗谱中引进负电容是不合理的。上面的讨论已表明,不管稳定性条件是否得到满足,都不会出现负电容这个等效元件。

第二种情况:$B>0$　由于 $B>0$ 时,法拉第阻抗在阻抗复平面上的频响曲线仍然是一个感抗弧,故其对应的等效电路仍由图 4.2.5 给出,两个等效元件的参数 R_o 与 L 由下列两式给出

$$R_o=-\frac{|a|}{B}<0 \tag{4.2.17}$$

$$L=\frac{1}{B}>0 \tag{4.2.18}$$

从上述两式可知,等效电感 L 总为正值且与 a 无关。等效电阻 R_o 总为负值,说明在这种情况下感抗弧中包含有负电阻的贡献。由于

$$R_p = \frac{R_t |a|}{|a| - R_t |B|} \tag{4.2.19}$$

故由 $(R_tB)/|a|$ 的比值的不同,可出现三种情况。其中当 $R_tB = |a|$ 时,$R_p \to \infty$,不在此作详细讨论。

当 $R_tB < |a|$ 时,由式 (4.2.19)可知,$R_p > 0$,且 $R_p > R_t$。另由式 (4.2.16)可知,此时

$$Z_F^{0'} = \frac{R_t(a^2 - R_tB|a|) + R_t\omega^2}{(R_tB - |a|)^2 + \omega^2} \tag{4.2.20}$$

在 $R_tB < |a|$ 时,恒有 $a^2 - R_tB|a| > 0$,故 $Z_F^{0'}$ 总为正值。故法拉第阻抗所对应的感抗弧出现在第 4 象限。这种类型的阻抗谱图如图 4.2.8。图 4.2.8 的参数是,$R_t = 100\ \Omega\cdot\mathrm{cm}^2$,$C_{dl} = 10^{-4}\ \mathrm{F}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$,$a = -1\mathrm{s}^{-1}$和 $\mathrm{B} = 0.005\ \Omega\cdot\mathrm{cm}^{-2}\cdot\mathrm{s}^{-1}$。

当 $R_tB > |a|$ 时,由式(4.2.19)可知,$R_p < 0$,且 $R_p < R_t$。另由式(4.2.20)可知,当 $|a|^2 + \omega^2 - R_tB|a| > 0$ 时,$Z_F^{0'}$ 为正值;当很低频时即 $\omega \to 0$ 时,有 $R_tB|a| > |a|^2 + \omega^2$,$Z_F^{0'}$ 就为负值,故在很低频时有一段频响曲线出现在第 3 象限。这种类型的阻抗谱图如图 4.2.9。图 4.2.9 的参数是 $R_t = 100\ \Omega\cdot\mathrm{cm}^2$,$C_{dl} = 10^{-4}\ \mathrm{F}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$,$a = -1\ \mathrm{s}^{-1}$和 $\mathrm{B} = 0.02\ \Omega^{-1}\cdot\mathrm{cm}^{-2}\cdot\mathrm{s}^{-1}$。

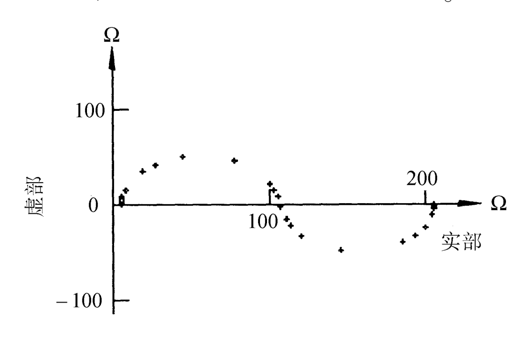


图 4.2.8 若 $a < 0$,$B > 0$ 且 $R_tB < |a|$ 时 EIS 的阻抗复平面图

可以看出,这种类型的阻抗谱图中的感抗弧看起来与正常的感抗弧无多大区别,但实际上由于负电阻的贡献,有一小段感抗弧出现在第 3 象限。这是 $a < 0$ 即稳定性条件没有被满足的一个频响特征。应该注意的是,若阻抗谱的频率范围不够宽,低频数据不够的话,那段在第 3 象限的感抗弧就不一定出现。但这个感抗弧却仍有另一个特征:这段感抗弧的半径大于 $R_t/2$,即图 4.2.9中的感抗弧的半径比第 1 象限中的容抗弧的半径大。在正常情况下,感抗弧的半径应该比容抗弧的半径小。

图 4.2.8 中的那段感抗弧与正常的感抗弧的区别是显而易见的,它在低频 $\omega \to 0$ 时与横轴的交点离原点最远,表现出容抗弧的特点,因而往往有人将那段在第 4 象限的感抗弧看成为**负电容**引起的容抗弧。但从上面的讨论可以看出,在第 4 象限的那

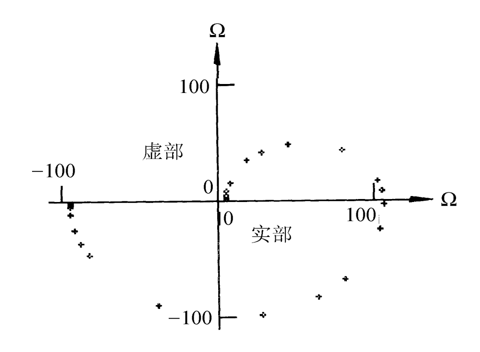


图 4.2.9 若 $a< 0,B> 0$,且 $R_t B> |a|$ 时 EIS 的阻抗复平面图

段频响曲线仍然是感抗弧,它的特别的频响特征是由于与等效电感串联的电阻 R_o 是负电阻而造成的,而其根本原因则是电化学阻抗谱测量的稳定性条件未被满足。人们将这种特别的阻抗谱与体系不稳定相联系是合理的,但引入负电容的等效元件则缺乏理论依据。故在阻抗谱分析中,要注意上面讨论过的几种特殊的频响曲线是否在阻抗谱图中出现,以判断所研究的电极过程是否满足定态过程的稳定性条件,不宜随意引入负电容或负电感的概念。

4.3 除电极电位 E 外还有两个状态变量 X_1 和 X_2

在电极反应速度受电极电位及另外二个状态变量控制的情况下,法拉第导纳的表达式为

$$Y_F^0 = \frac{1}{R_t} + \frac{A + j\omega B}{D - \omega^2 + j\omega T} \tag{3.2.9}$$

式中各个参数的物理意义及量纲前已述及(A 的量纲应为 $\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot s^{-2}$; B 的量纲应为 $\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$;$D$ 的量纲应为 s^{-2};T 的量纲应为 s^{-1},R_t和 R_p 及等效电阻的量纲为 $\Omega \cdot cm^2$,C_{dl}及等效电容的量纲为 $F \cdot cm^{-2}$)。下面讨论中,介绍各种阻抗谱图类型时所涉及的这些参数就只写出它们的数值而不再注明其单位了。根据稳定性分析,式 (3.2.9) 中的 D 和 T 都必须大于零,A 和 B 则可正可负。故首先可以根据 A 与 B 的符号组合,分 4 大类进行讨论,即 Ⅰ. $A> 0,B> 0$; Ⅱ. $A< 0,B> 0$; Ⅲ. $A> 0,B< 0$; Ⅳ. $A< 0,B< 0$。现分别讨论如下。

4.3.1 第Ⅰ类:$A> 0,B> 0$

根据方程式(3.2.9),法拉第导纳可以写为

$$Y_F^0 = \frac{1}{R_t} + Y(\omega) \tag{4.3.1}$$

式中,

$$Y(\omega) = \frac{A(D-\omega^2)+\omega^2 BT}{(D-\omega^2)^2+\omega^2 T^2} + j\frac{\omega(BD-AT-\omega^2 B)}{(D-\omega^2)^2+\omega^2 T^2} \tag{4.3.2}$$

由极化电阻 R_p 的定义,可以得到

$$R_p = \frac{D}{D+R_t A}\cdot R_t < R_t \tag{4.3.3}$$

这一大类的极化电阻 R_p 必然小于电荷转移电阻 R_t。根据参数之间的关系,这一大类可以分为 2 个属。

1. Ⅰa 属:$AT - BD > 0$

在 $AT > BD$ 时,由式 (4.3.2) 可知,不论在多大频率下,Y_F^0 的虚部总为负值。这意味着 $Y(\omega)$ 的等效电路中包含有感抗。这一属的阻抗复平面图的型式如图 4.3.1。绘图时所用的参数是:$R_t = 10$,$C_{dl} = 10^{-4}$,$A = 0.5$,$B = 1$,$D = 2$,$T = 18$。这一属的法拉第阻抗 Z_F^0 的等效电路如图 4.3.2。图 4.3.2 中电路的导纳方程式是

$$Y_{eq} = \frac{1}{R_t} + \frac{R_1+R_2+j\omega(L_1+L_2)}{R_1R_2-\omega^2 L_1L_2+j\omega(R_1L_2+R_2L_1)} \tag{4.3.4}$$

与方程式 (3.2.9) 相比较,容易得到下列关系式:

$$\frac{L_1+L_2}{L_1L_2} = A$$

$$\frac{R_1+R_2}{L_1L_2} = B$$

$$\frac{R_1R_2}{L_1L_2} = D$$

$$\frac{R_1L_2+R_2L_1}{L_1L_2} = T$$

若 $L_2 \gg L_1$ 且 $L_2/R_2 \gg L_1/R_1$,即等效电路中的两支感抗分路的时间常数相差较大,可以求得

$$L_1 \approx \frac{1}{B} > 0$$

$$R_1 \approx \frac{T}{B} > 0$$

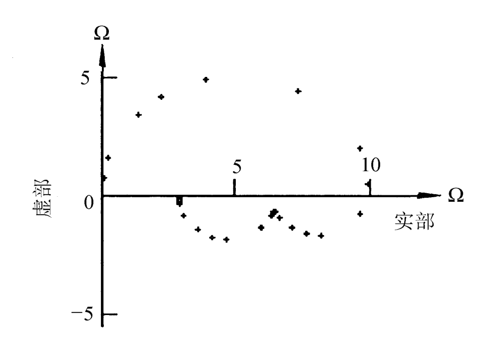


图 4.3.1　$A>0$ 且 $B>0$ 时的 EIS 阻抗复平面图

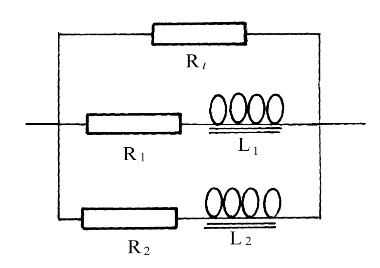


图 4.3.2　$A>0, B>0$ 且 $AT-BD>0$ 时法拉第阻抗的等效电路

$$L_2 \approx \frac{T^2}{AT-BD} > 0$$

$$R_2 \approx \frac{TD}{AT-BD} > 0$$

这一属的一个特殊情况是,若 $B=0$,R_1 和 L_1 将是无穷大,此时阻抗平面图将退化为只有一个感抗弧的图形。

2. Ⅰb 属: $AT-BD<0$

在这种情况下,当频率低到 $\omega<[(BD-AT)/B]^{1/2}$ 时,Y_F^0 的虚部为正值,而在频率高到 $\omega>[(BD-AT)/B]^{1/2}$ 时,Y_F^0 的虚部为负值,故法拉第阻抗在低频下呈容抗行为,而在较高频率下则呈感抗行为。当然,频率更高时整个电极系统的电化学阻抗谱会呈现由 R_t 和 C_{dl} 并联电路的容抗弧阻抗谱。这一属的阻抗复平面图的型式如图 4.3.3。图 4.3.3 的参数是,$R_t=10$,$C_{dl}=10^{-4}$,$A=0.1$,$B=1$,$D=5$,$T=6$。计算所得由低频的容抗弧转变为感抗弧的临界频率 0.33 Hz。R_p 的计算值为 8.3,比 R_t 的数值小。

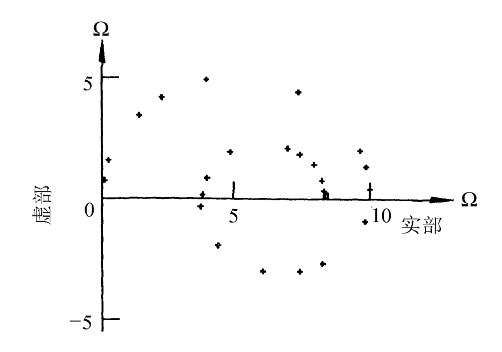


图 4.3.3 $A>0,B>0$,且 $AT-BD<0$ 时的 EIS 阻抗复平面图

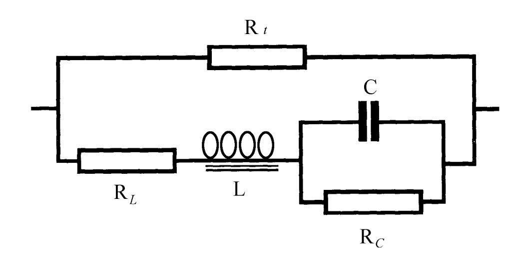


图 4.3.4 $A>0,B>0$,且 $AT-BD<0$ 时法拉第阻抗的等效电路

这一属的法拉第阻抗的等效电路可用图 4.3.4 表示。图 4.3.4 上电路的导纳方程式为

$$Y_{eq}=\frac{1}{R_t}+\frac{1+j\omega R_C C}{R_L+R_C-\omega^2 R_C LC+j\omega(R_L R_C C)} \tag{4.3.5}$$

与式(3.2.9)相比较,可得下列关系式

$$\frac{1}{R_C LC}=A$$

$$\frac{1}{L}=B$$

$$\frac{R_L+R_C}{R_C LC}=D$$

$$\frac{R_L R_C C+L}{R_C LC}=T$$

由上述关系可以计算等效元件的数值

$$C=\frac{B^2}{A^2+B(BD-AT)}>0$$

$$R_C = \frac{A^2 + B(BD - AT)}{AB^2} > 0$$

$$L = \frac{1}{B} > 0$$

$$R_L = \frac{BT - A}{B^2}$$

由 $A > 0, D > 0, T > 0$ 和 $BD - AT > 0, T^2 \geqslant 4D$，不难证明 $R_L > 0$。

4.3.2 第Ⅱ类：$A < 0, B > 0$

这一大类的法拉第导纳表达式为

$$Y_F^0 = \frac{1}{R_t} + Y(\omega) = \frac{1}{R_t} + \frac{-|A| + j\omega B}{D - \omega^2 + j\omega T} \tag{4.3.6}$$

式中，

$$Y(\omega) = \frac{\omega^2(BT + |A|) - |A|D}{(D - \omega^2)^2 + \omega^2 T^2} + j\omega \frac{|A|T + BD - \omega^2}{(D - \omega^2)^2 + \omega^2 T^2} \tag{4.3.7}$$

故在频率低到 $\omega < [(BD + |A|T)/B]^{1/2}$ 时，Y_F^0 的虚部为正值，此时 Z_F^0 呈容抗行为；而在频率高到 $\omega > [(BD + |A|T)/B]^{1/2}$ 时，Y_F^0 的虚部为负值，此时 Z_F^0 呈感抗行为。应该注意，由于在这一大类的情况下 $R_p = R_t D/(D - R_t|A|)$，故视 D 的数值大于或小于 $R_t|A|$，R_p 的数值可以是正值或负值。这一大类的法拉第阻抗的等效电路可用图 4.3.5 上的电路表示。

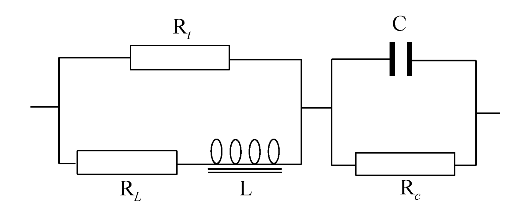


图 4.3.5 $A < 0, B > 0$ 及 $A > 0, B < 0$ 时法拉第阻抗的等效电路

图 4.3.5 上电路的导纳为

$$Y_{eq} = \frac{1}{R_t} + \frac{-\left(R_C + \dfrac{R_L R_C}{R_t} - R_t\right) + j\omega\left(R_t R_C C - \dfrac{R_C L}{R_t}\right)}{R_t R_L + R_t R_C + R_L R_C - \omega^2 R_t R_C C L + j\omega(R_t L + R_C L + R_t R_L R_C C)} \tag{4.3.8}$$

将这一方程式与式（4.3.5）相比较可知，如果图 4.3.5 的电路作为这一大类的 Z_F^0

的等效电路,则元件之间必须满足下列两个关系：

$$\frac{R_t^2 - R_C(R_t + R_C)}{R_t^2 R_C C L} < 0$$

$$R_t^2 C > L$$

在图 4. 3. 5 上的等效元件值与方程式 (4. 3. 5) 的参数之间具有下列对应关系：

$$\frac{R_C(R_t + R_L) - R_t^2}{R_t^2 R_C L C} = |A|$$

$$\frac{R_t^2 C - L}{R_t^2 C L} = B$$

$$\frac{R_C R_t + R_C R_L + R_t R_L}{R_t R_C L C} = D$$

$$\frac{(R_t + R_C)L + R_t R_L R_C C}{R_t R_C L C} = T$$

若 $R_t^2 C \gg L$ 且 $R_t R_L R_C C \gg (R_t + R_C)L$,等效元件值可从下列关系式估算：

$$C \approx \frac{(R + R_t B)^2}{R_t^2 (BD + |A|T)} > 0$$

$$R_C \approx \frac{BD + |A|T}{(T + R_t B)(D - R_t |A|)}$$

$$L \approx \frac{1}{B} > 0$$

$$R_L = \frac{T}{B} > 0$$

故视 $D - R_t |A|$ 大于、小于或等于零,这一大类还可分成三属。

1. Ⅱa 属：$D - R_t |A| > 0$

阻抗复平面图具有图 4. 3. 6 的型式。图 4. 3. 6 中阻抗谱的参数是：$R_t = 10$, $C_{dl} = 10^{-4}$, $A = -0.1$, $B = 1$, $D = 4$, $T = 20$, $D - R_t |A| = 3$。计算所得从低频的容抗弧转变为较高频下的感抗弧的临界频率为 0. 39 Hz。由于 $R_p = R_t[D/(D - R_t |A|)]$,故在这种情况下 $R_p > 0$ 且 $R_p > R_t$。

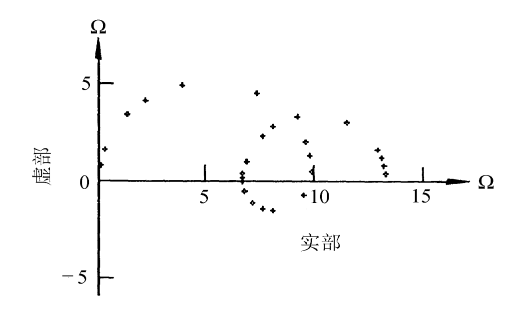


图 4.3.6　$A<0$,$B>0$,且 $D-R_t|A|>0$ 时 EIS 的阻抗平面图

2. Ⅱb 属:$D-R_t|A|=0$

在这种情况下 R_C 和 R_p 都是无穷大。阻抗复平面图的型式如图 4.3.7。图4.3.7 阻抗谱的参数值是:$R_t=10$,$C_{dl}=10^{-4}$,$A=-0.1$,$B=1$,$D=1$,$T=20$。由容抗转变为感抗的临界频率值是 0.28 Hz。

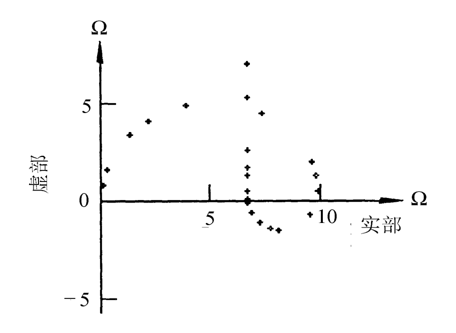


图 4.3.7　$A<0$,$B>0$,且 $D-R_t|A|=0$ 时 EIS 的阻抗复平面图

3. Ⅱc 属:$D-R_t|A|<0$

在这种情况下 R_C 与 R_p 都是负值。阻抗复平面图如图 4.3.8。图中阻抗谱的参数值是:$R_t=20$,$C_{dl}=10^{-4}$,$A=-0.1$,$B=1$,$D=1$,$T=6$。由低频的容抗弧转变为较高频率下的感抗弧的临界频率的计算值为 0.2 Hz。R_p 的计算值为 −20。

4.3.3　第Ⅲ类:$A>0$,$B<0$

这一大类的法拉第导纳的表达式为

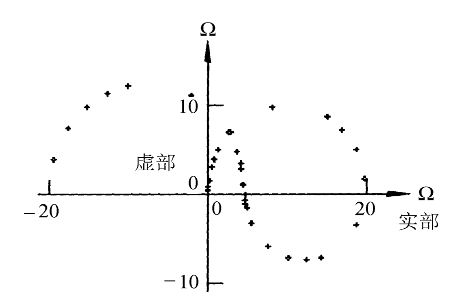


图 4.3.8　$A<0, B>0$，且 $D-R_t|A|<0$ 时 EIS 的阻抗复平面图

$$Y_F^0=\frac{1}{R_t}+Y(\omega)=\frac{1}{R_t}+\frac{A-j\omega|B|}{D-\omega^2+j\omega T} \tag{4.3.9}$$

$$Y(\omega)=\frac{AD-\omega^2(A+|B|T)}{(D-\omega^2)^2+\omega^2T^2}-j\omega\frac{AT+|B|D-\omega^2|B|}{(D-\omega^2)^2+\omega^2T^2} \tag{4.3.10}$$

因此在较高频率下，当 $\omega<[(|B|D+AT)/|B|]^{1/2}$ 时，Y_F^0 的虚部为正值，Z_F^0 呈现容抗行为；在 $\omega>[(|B|D+AT)/|B|]^{1/2}$ 时，Y_F^0 的虚部为负值，Z_F^0 呈感抗行为。在这一大类的情况下，$R_p=R_t[D/(D+R_tA)]<R_t$。故 R_p 总为正值，且小于 R_t。

这一大类的等效电路仍由图 4.3.5 给出，但这一电路的等效元件的数值之间，须满足下列两个关系

$$R_t^2-\frac{R_C(R_t+R_L)}{R_t^2R_CLC}>0$$

$$R_t^2C<L$$

等效电路中的元件值与 Y_F^0 表达式(4.3.9)中各参数之间的关系为

$$\frac{R_t^2-R_C(R_t+R_L)}{R_t^2R_CLC}=A$$

$$\frac{L-R_t^2C}{R_t^2CL}=|B|$$

$$\frac{R_CR_t+R_CR_L+R_tR_L}{R_tR_CLC}=D$$

$$\frac{(R_t+R_L)L+R_tR_LR_CC}{R_tR_CLC}=T$$

若 $L\gg R_t^2C$ 且 $|(R_t+R_C)|L\gg R_t|R_L||R_C|C$，等效元件值可从下列诸式估算

$$R_L \approx \frac{DT - 2R_t|B|D - R_t^2 A|B|}{|B|D + AT}$$

$$R_C \approx \frac{R_t^2|B|}{T - R_t|B|}$$

$$L \approx \frac{(T - R_t|B|)^2}{|B|D + AT} > 0$$

$$C \approx \frac{1}{R_t^2|B|} > 0$$

故视 $T - R_t|B|$为正或负,R_C可以是正值或负值。当$T - R_t|B| = 0$时,阻抗复平面上的曲线在从低频下的感抗转变为容抗的临界频率处是不连续的。由于$A > 0$,故若R_C 为负值,R_L 不仅必须为负值,且 $|R_L| > R_t$以保持$(R_t + R_L)$为负值。因此,这一大类中有 2 个属。

1. Ⅲa 属:$T - R_t|B| > 0$

这一属的阻抗复平面图的型式如图 4.3.9。图 4.3.9 中阻抗谱的参数值为:$R_t = 10$,$C_{dl} = 10^{-4}$,$A = 0.1$,$B = -1$,$D = 1$,$T = 20$。由低频区的感抗弧转变为容抗弧的临界频率的计算值为 0.28 Hz,R_p 的计算值为 5。

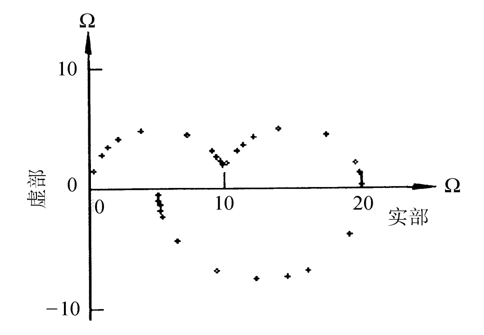


图 4.3.9　$A > 0$,$B < 0$,且$D - R_t|A| > 0$时 EIS 的阻抗复平面图

2. Ⅲb 属:$T - R_t|B| < 0$

这一属的阻抗复平面图的型式如图 4.3.10。相应于图 4.3.10 中阻抗谱的参数值为:$R_t = 10$,$C_{dl} = 10^{-4}$,$A = 0.1$,$B = -2$,$D = 2$,$T = 6$。由低频区的感抗弧转变为容抗弧的临界频率的计算值为 0.24 Hz,R_p 的计算值为 6.7。

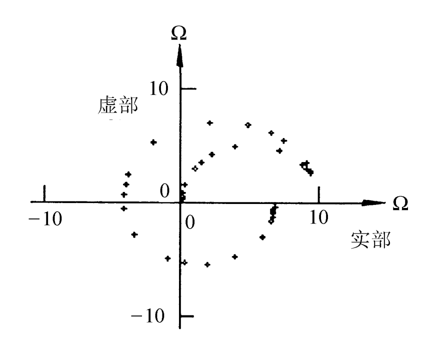


图 4.3.10　$A>0, B<0$，且 $D-R_t|A|<0$ 时 EIS 的阻抗复平面图

4.3.4　第Ⅳ类：$A<0$，$B<0$

对于这一大类，可从式（3.2.9）导出法拉第阻抗 Z_F^0 的表达式如下

$$Z_F^0 = R_t + Z(\omega) = R_t + \frac{R_t^2(|A| + j\omega|B|)}{D - R_t|A| - \omega^2 + j\omega(T - R_t|B|)} \tag{4.3.11}$$

$$Z(\omega) = R_t^2 \frac{|A|(D - R_t|A| - \omega^2) + \omega^2|B|(T - R_t|B|)}{(D - R_t|A| - \omega^2) + \omega^2(T - R_t|B|)^2}$$
$$- j\omega R_t^2 \frac{|A|T - |B|D + \omega^2|B|}{(D - R_t|A| - \omega^2) + \omega^2(t - R_t|B|)^2} \tag{4.3.12}$$

式（4.3.11）表明，Z_F^0 相当于电阻 R_t 与阻抗 $Z(\omega)$ 串联。从式（4.3.12）很容易发现，若 $|A|T > |B|D$，$Z(\omega)$ 在所有的频率下都呈现容抗行为，但若 $|B|D > |A|T$，则在 $\omega > [(|B|D - |A|T)/|B|]^{1/2}$ 的频率下，$Z(\omega)$ 呈容抗行为，在 $\omega < [(|B|D - |A|T)/|B|]^{1/2}$ 的低频区，$Z(\omega)$ 呈感抗行为。因此这一大类可以分为 2 属。

1. Ⅳa 属：$|A|T - |B|D > 0$

这一属的 Z_F^0 的等效电路示于图 4.3.11。图 4.3.11 上的等效电路的阻抗为

$$Z_{eq} = R_t + \frac{R_1 + R_2 + j\omega R_1 R_2 (C_1 + C_2)}{1 - \omega^2 R_1 R_2 C_1 C_2 + j\omega(R_1 C_1 + R_2 C_2)} \tag{4.3.13}$$

将该式与式（4.3.11）相比较，可得下列关系

$$\frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2 C_1 C_2} = R_t^2 |A|$$

$$\frac{1}{R_1R_2C_1C_2}=D-R_t|A|$$

$$\frac{R_1C_1+R_2C_2}{R_1R_2C_1C_2}=T-R_t|B|$$

$$\frac{C_1+C_2}{C_1C_2}=R_t^2|B|$$

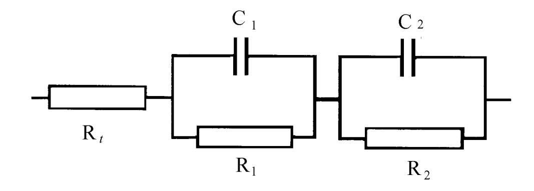


图 4.3.11 $A<0,B<0$,且 $|A|T-|B|D>0$ 时
法拉第阻抗的等效电路

若 $C_2\gg C_1$,且 $R_2C_2\gg R_1C_1$,即若两个电容电阻并联回路的时间常数相差比较大,可以从下列诸式估算图 4.3.11 中的等效元件值

$$R_1\approx\frac{R_t^2|B|}{T-R_t|B|}$$

$$R_2\approx\frac{R_t^2(|A|T-|B|D)}{(T-R_t|B|)(D-R_t|A|)}$$

$$C_1\approx\frac{1}{R_t^2|B|}$$

$$C_2\approx\frac{(T-R_t|B|)^2}{|A|T-|B|D}$$

随着 $T-R_t|B|$ 和 $D-R_t|A|$ 这两个差值的情况不同,这一属的阻抗平面图又可以分为 5 种型式:

(1) Ⅳa(1)型式:$T-R_t|B|>0$, 且 $D-R_t|A|>0$

在这种情况下 R_1 和 R_2 皆为正值,阻抗复平面图的型式如图 4.3.12。图 4.3.12 的参数值是:$R_t=10,C_{dl}=10^{-4},A=-0.1,B=-1,D=1.6,T=20$。$R_p$ 的计算值为 26.7。

(2) Ⅳa(2)型式:$T-R_t|B|>0$,而 $D-R_t|A|<0$

在这种情况下 $R_1>0$ 而 $R_2<0$。由于

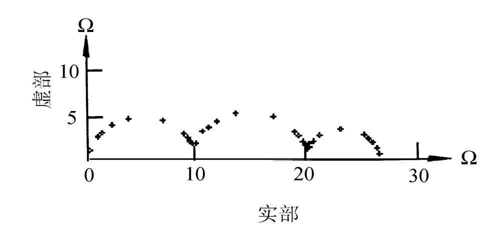


图 4.3.12　$A<0, B<0$，且 $|A|T-|B|D>0, T-R_t|B|>0$，$D-R_t|A|>0$ 时 EIS 的阻抗复平面图

$$R_p=R_t+\frac{R_t^2|A|}{D-R_t|A|}=\frac{D}{D-R_t|A|}R_t<0$$

故 R_p 也是负值，阻抗复平面图的型式如图 4.3.13。图 4.3.13 的参数值是：$R_t=10$，$C_{dl}=10^{-4}$，$A=-0.1$，$B=-1$，$D=0.6$，$T=20$。R_p 的计算值为 -15。

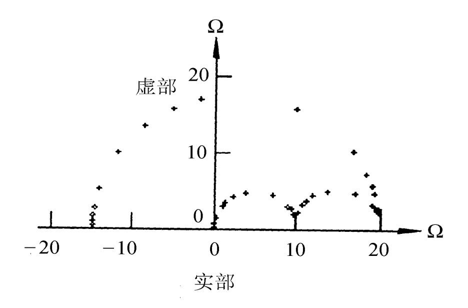


图 4.3.13　$A<0, B<0$，且 $|A|T-|B|D>0, T-R_t|B|>0$，$D-R_t|A|<0$ 时 EIS 的阻抗平面图

(3) Ⅳa(3)型式：$T-R_t|B|<0$，且 $D-R_t|A|<0$

在这种情况下 R_1 与 R_p 都是负值，而 R_2 则为正值，阻抗复平面图的型式如图 4.3.14。图 4.3.14 中的参数值为：$R_t=25$，$C_{dl}=10^{-4}$，$A=-0.1$，$B=-1$，$D=1.6$，$T=20$，R_p 的计算值为 -44。

容易证明，在 $|A|T-|B|D>0$ 的条件下，当 $T-R_t|B|$ 等于或小于零时，$D-R_t|A|$ 不可能是正值；另一方面，在 $D-R_t|A|$ 不小于零时，$T-R_t|B|$ 不可能是负值。故本属的 EIS 阻抗谱图除了上面三种型式之外，还能有 2 种特殊型式。

(4) Ⅳa(4)型式：$T-R_t|B|=0$

这是一种比较特殊的情况。如上所述，在 $T-R_t|B|=0$，$D-R_t|A|$ 必然是负值。因而 R_p 也是负值。阻抗平面图的型式如图 4.3.15。图 4.3.15 中阻抗谱的参数值

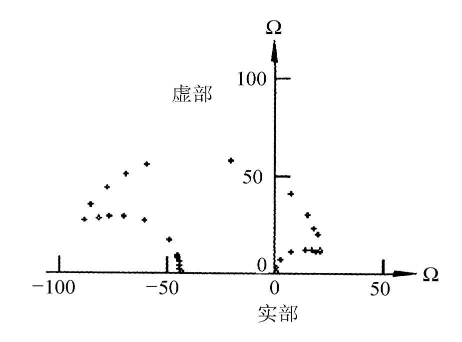


图 4.3.14　$A<0, B<0$，且 $|A|T-|B|D>0, T-R_t|B|<0$，
$D-R_t|A|<0$ 时 EIS 的阻抗平面图

是：$R_t=20, C_{dl}=10^{-4}, A=-0.1, B=-1, D=1.6, T=20$。$R_p$ 的计算值为 -80。

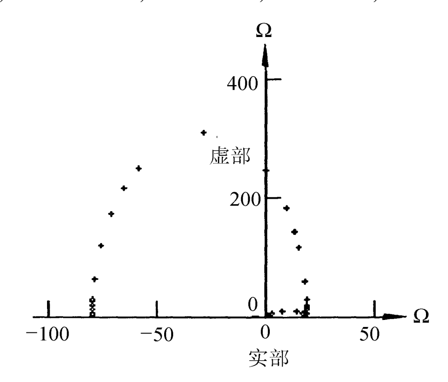


图 4.3.15　$A<0, B<0$，且 $|A|T-|B|D>0, T-R_t|B|=0$
时 EIS 的阻抗复平面图

不难将这种阻抗平面图同前面讨论过的图 4.2.4 区别开来。图 4.3.15 上的阻抗平面图的特征是：低频容抗弧的顶点异常的高。事实上，这个低频容抗弧是由两个容抗弧叠合组成的。

(5) Ⅳa(5)型式：$D-R_t|A|=0$

在 $|A|T-|B|D>0$ 且 $D-R_t|A|=0$ 时，$T-R_t|B|$ 必为正值，因此 R_1 必为正值，而 R_2 与 R_p 则为无穷大。阻抗复平面图的型式如图 4.3.16。绘制图 4.3.16 的参数值是：$R_t=10, C_{dl}=10^{-4}, A=-0.1, B=-1, D=1, T=20$。

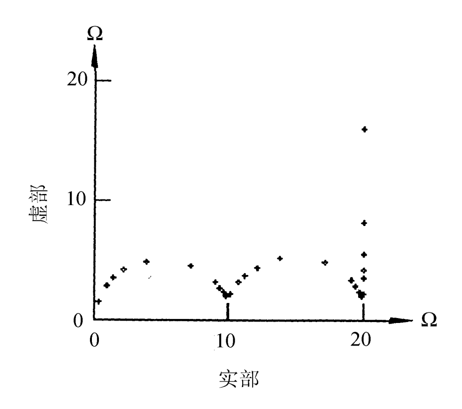


图 4.3.16 $A<0, B<0$, 且 $|A|T-|B|D>0, D-R_t|A|=0$ 时 EIS 的阻抗复平面图

2. Ⅳb 属：$|A|T-|B|D<0$

根据式（4.3.11）与式（4.3.12），在这种情况下法拉第阻抗的等效电路如图 4.3.17所示。

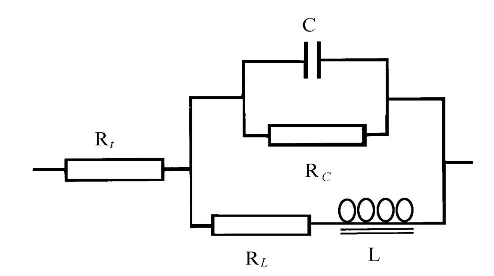


图 4.3.17 $A<0, B<0$，且 $|A|T-|B|D<0$ 时法拉第阻抗的等效电路

图 4.3.17 中等效电路的阻抗为

$$Z_{eq}=R_t+\frac{R_C R_L+j\omega R_C L}{R_C+R_L-\omega^2 R_C LC+j\omega(R_C R_L C+L)} \tag{4.3.14}$$

将上式与式(4.3.11)比较后得到

$$\frac{R_L}{LC}=R_t^2|A|$$

$$\frac{1}{C}=R_t^2|B|$$

$$\frac{R_C + R_L}{R_C L C} = D - R_t |A|$$

$$\frac{R_C R_L C + L}{R_C L C} = T - R_t |B|$$

等效元件的参数值可从下列关系式计算

$$C = \frac{1}{R_t^2 |B|} > 0$$

$$R_C = \frac{R_t^2 |B|}{T - R_t |B|}$$

$$L = \frac{R_t^2 B^2}{|B| D - |A| T} > 0$$

$$R_L = \frac{R_t^2 A B}{|B| D - |A| T} > 0$$

这一属在低频下呈感抗行为,随着频率增大,转变为容抗行为,临界的角频率为 $[(|B|D - |A|T)/|B|]^{1/2}$。当 $T - R_t|B| = 0$ 时,阻抗复平面上的曲线在临界频率处不连续。因此这一属可按 $T - R_t|B|$ 的数值的正、负,分成 2 种阻抗复平面图表现型式。

(1) Ⅳb(1)型式:$T - R_t|B| > 0$

在这种情况下,$R_C > 0$。阻抗平面图的型式如图 4.3.18。图 4.3.18 的参数值是:$R_t = 10$,$C_{dl} = 10^{-4}$,$A = -0.1$,$B = -1$,$D = 2$,$T = 12$。临界频率的计算值为 0.14 Hz,R_p 的计算值是 20,大于 R_t。

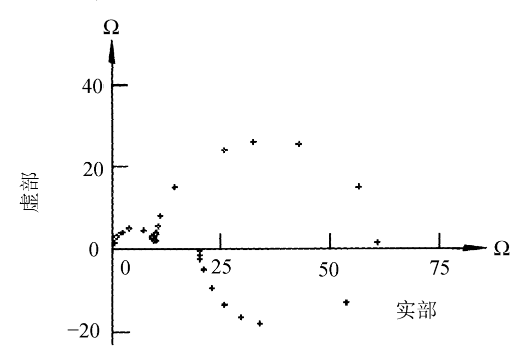


图 4.3.18 $A < 0$, $B < 0$, $|A|T - |B|D < 0$ 且 $T - R_t|B| > 0$ 时 EIS 的阻抗复平面图

这一类型的阻抗复平面图型式,同 Ⅲa 属的阻抗平面图的表现型式有些类似,但两者之间有明显的差别。在这一型式中,$R_p > R_t$,而第Ⅲ大类的特点是 $R_p < R_t$。将图 4.3.18 与图 4.3.9 比较一下,可以清楚地看出这一点。

一个特殊情况是,当 $A = 0$ 时,$R_p = R_t$。当然在这种情况下,这一类是与Ⅲa 属一样的。

(2) Ⅳb(2)型式:$T - R_t|B| < 0$

在这种情况下,$R_C < 0$。这一类型的阻抗复平面图的型式如图 4.3.19。图 4.3.19 的参数值是:$R_t = 10$,$C_{dl} = 10^{-4}$,$A = -0.1$,$B = -1$,$D = 2$,$T = 8$。低频区从感抗弧转变为容抗弧的临界频率的计算值为 0.17 Hz,R_p 的计算值为 20。

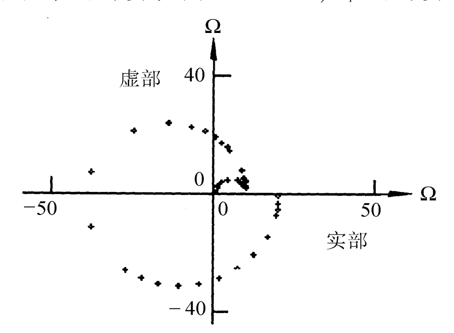


图 4.3.19　$A < 0, B < 0, |A|T - |B|D < 0$ 且 $T - R_t|B| < 0$ 时 EIS 的阻抗复平面图

同样,这一类型与 Ⅲb 属的区别在于 R_p 大于还是小于 R_t。Ⅲb 属的情况是 $R_p < R_t$,而目前的 EIS 的特点是 $R_p > R_t$。从图 4.3.19 与图 4.3.10 的比较可以具体看清这一点。

上面讨论了电极过程的反应速度受电极电位及另外两个状态变量控制时,法拉第表达式(3.2.9)在参数值之间具有不同关系的情况下,可能出现的阻抗复平面图的型式以及表达式与等效电路之间的关系。讨论表明,由式(3.2.9)可以得到 14 种阻抗复平面图的型式,它们是:Ⅰa, Ⅰb,Ⅱa,Ⅱb,Ⅱc,Ⅲa,Ⅲb,Ⅳa(1),Ⅳa(2),Ⅳa(3),Ⅳa(4),Ⅳa(5),Ⅳb(1),Ⅳb(2)。每一个型式的阻抗复平面图所对应的法拉第阻抗都有相应的等效电路。我们在讨论中给出了法拉第阻纳表达式中的参数与相对应的等效电路中等效元件之间的关系。在讨论中可以看出,在所有的情况下,等效电路中电容与电感都是正值。在给定的条件下,电容与电感都是正值这一点与 D、T 的正负无关。这就是说,不管被测体系是否满足稳定性条件,测得的 EIS 中都不会有负电容与负电感的贡献。所以在等效电路中引进负电容、负电感是不合理的。

还应该指出,式(3.2.9)所对应的 14 种型式的阻抗复平面图中的一些型式,已可

以从文献中对一些实际体系的阻抗研究资料中找到。还有一些至今未见报道,但从理论上说是有可能会遇到的。法拉第阻纳表达式是具有明确物理意义的数学表达式,其参数的取值则与具体的电极过程动力学机制有关,也与状态变量对电极过程的影响有关。因此,从原则上说,我们可以据此为任何法拉第过程的 EIS 找到它们所对应的法拉第阻纳表达式以及与之有一一对应关系的一组参数值。

4.4 其他情况

若除电极电位 E 以外还有 n 个状态变量,但这 n 个状态变量之间的相互影响可以忽略,则根据上一章中的式 (3.2.12)

$$Y_F^0 = \frac{1}{R_t} + \sum_{i=1}^{n} \frac{B_i}{a_i + j\omega}$$

EIS 共有 $n+1$ 个时间常数。如果这些时间常数的数值相互差别比较大(一般至少相差 5 倍以上),在 EIS 谱图上就可以分辨出 $n+1$ 个容抗或感抗的频响曲线。当 $B_i > 0$ 时,相应的频响曲线是感抗弧,而当 $B_i < 0$ 时,相应的频响曲线是容抗弧。一般,在高频段出现的第一个容抗弧是复合元件(R_pC_{dl})的频响曲线。

在法拉第阻纳的研究中,数学模型方法较之等效电路方法确实具有很大的优越性,在以后的章节中,我们还将继续详细地进行阐述与讨论。但是在电化学阻抗谱的研究中,涉及到非法拉第电流所引起的非法拉第阻纳的问题往往就不能用以上介绍的数学模型方法去解决。例如,在涂层覆盖的金属电极的电化学阻抗谱的研究中,除了涂层/溶液界面的电双层电容的阻抗是由非法拉第电流引起之外,涂层电容以及涂层电阻的阻抗也都与非法拉第电流有关。这种情况下,非法拉第电流与电极电位及其他控制电极反应速度的状态变量之间并无函数关系,也无法为非法拉第阻纳建立普适性的数学模型。但是涂层本身却是有物理意义的电学元件,既具有电阻的作用,又具有电容的作用。因此,用等效电路的方法来研究涂层覆盖的金属电极的电化学阻抗谱要更合理一些。

第 5 章 电化学阻抗谱的时间常数

5.1 状态变量的弛豫过程与时间常数

当一个处于定态的过程受到扰动后,相应于定态的各状态变量偏离其定态值。如果这种偏离很小,不违反过程的稳定性条件,则在所受到的扰动取消后,各个状态变量将会恢复到原来的定态值。状态变量的这种在受到扰动后偏离定态值而在扰动消失后恢复到原来的定态值的过程,称为弛豫过程(relaxation process)。从第 3 章我们知道,一个状态变量从偏离定态恢复到原来的定态值的速度,是决定该定态过程速度的所有状态变量的函数。如果保持某一状态变量以外的所有状态变量不变而仅变更这一状态变量本身,则该状态变量的弛豫过程的快慢可以用一个量纲为时间的特征量 τ(s)来表征,它叫做该状态变量的弛豫过程的时间常数。时间常数的数值愈大,相应的弛豫过程就愈慢。所以在电化学的暂态测量中,测定时间常数的个数和数值是很重要的,因为从而可以知道有几个弛豫过程,亦即有几个状态变量,它们变化速度的快慢以及它们在电极过程中起的作用相当于感抗的作用还是相当于容抗的作用,而这对于探讨电极反应的机理是很有用的。对于表面过程法拉第阻纳来说,至少有一个状态变量——电极电位 E。相应地,就有一个弛豫过程以及一个相应的时间常数。这个弛豫过程就是电极表面的电双层电容 C_{dl}在因受到 ΔE 扰动而充电后,通过反应电阻或电荷转移电阻 R_t放电以恢复到原来的定态的过程,即电双层电容的充放电过程。如除了电极电位 E 以外还有 n 个状态变量 X_i($i=1,\cdots,n$),则总共就有 $n+1$ 个弛豫过程,相应地就有 $n+1$ 个时间常数。在这 $n+1$ 个弛豫过程中,电双层电容的充放电过程是最快的弛豫过程。这个过程的时间常数的数值在恒电位测量的情况下和在恒电流测量的情况下不同[20],我们在这里暂不讨论。现在我们讨论非法拉第过程已经完成了以后的法拉第过程。

式(3.2.12)表示除 E 外还有 n 个状态变量时的法拉第导纳:

$$Y_F^0 = \frac{1}{R_t} + \sum_{i=1}^{n} \frac{B_i}{a_i + j\omega} \tag{3.2.12}$$

式中 $B_i = m_i b_i = (\partial I_F / \partial X_i)_{ss} (\partial \Xi_i / \partial E)_{ss}$。现令

$$\tau_i = 1/a_i$$

由于 a_i的量纲是 s^{-1},故 τ_i是时间的量纲,s。另外,由于

$$(\Xi_i)_{ss} = \left(\frac{\mathrm{d}X_i}{\mathrm{d}t}\right)_{ss} = 0$$

故有

$$\frac{\mathrm{d}X_i}{\mathrm{d}E} = -\frac{\left(\frac{\partial \Xi_i}{\partial E}\right)_{ss}}{\left(\frac{\partial \Xi_i}{\partial X_i}\right)_{ss}} = \frac{\left(\frac{\partial \Xi_i}{\partial E}\right)_{ss}}{a_i} = \frac{b_i}{a_i} \tag{5.1.1}$$

将式(3.2.12)等号右侧的各项分数式分别将分子和分母除以 a_i,即得

$$Y_F^0 = \frac{1}{R_t} + \sum_{i=1}^{n} \frac{\left(\frac{\partial I_F}{\partial X_i}\right)_{ss} \frac{\mathrm{d}X_i}{\mathrm{d}E}}{1 + j\omega\tau_i} = g_0 + \sum_{i=1}^{n} \frac{g_i}{1 + j\omega\tau_i} \tag{5.1.2}$$

式中 $g_0 = 1/R_t$,是相当于单位电极面积的电化学反应电导,量纲是 $\mathrm{ohm}^{-1}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$或 $\mathrm{mho}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$。而 $g_i(i = 1,\cdots,n)$则为

$$g_i = m_i \frac{\mathrm{d}X_i}{\mathrm{d}E} = \left(\frac{\partial I_F}{\partial X_i}\right)_{ss} \cdot \frac{\mathrm{d}X_i}{\mathrm{d}E} \tag{5.1.3}$$

其量纲与 g_0 相同。

如果我们对一个电极系统在线性响应范围内施加一个高度为 ΔE 的电位阶跃,相应的电流响应包含两部分:非法拉第电流和法拉第电流。非法拉第电流的响应就是电双层电容 C_{dl}充电过程。这个过程必须考虑参考电极至工作电极之间的溶液电阻 R_s,因为开始瞬间的电流强度是 $\Delta E/R_s$,如 $R_s = 0$,理论上响应电流瞬间值将是无穷大。接着是法拉第电流的响应。基于本章对法拉第导纳的讨论,如果除电极电位 E 以外有 n 个状态变量,且它们之间的交互作用可以忽略,很容易写出拉普拉斯(Laplace)平面上法拉第电流密度响应的方程式

$$\Delta I_F(s) = \left(\frac{\Delta E}{s}\right) Y_F^0(s) = \frac{1}{s}\left(\frac{\Delta E}{R_t}\right) + \left(\frac{\Delta E}{s}\right) \sum_{i=1}^{n} \frac{B_i}{s + a_i} \tag{5.1.4}$$

式中 s 是拉普拉斯变量。在式(3.2.12)中令 $s = j\omega$,就得到 $Y_F^0(s)$ 的表达式,从而得到上式。将上式经拉普拉斯反变换,就得到时间域的法拉第电流密度响应方程式

$$\Delta I_F(t) = \frac{\Delta E}{R_t} + \Delta E \sum_{i=1}^{n} \frac{B_i}{a_i}(1 - e^{-a_i t}) = \Delta E \sum_{i=0}^{n} g_i - \Delta E \sum_{i=1}^{n} g_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \tag{5.1.5}$$

上式右边等号的右侧第一项是在响应的时间 t 足够长以后的法拉第电流密度的稳态值,而第二项则是法拉第电流密度响应的暂态部分,这一项的求和号中各项都是随时间 t 衰减的。状态变量 X_i 的弛豫过程速度愈快,相应的 a_i 值愈大或相应的时间常数

τ_i 的数值愈小,式 (5.1.5)中相应的项就衰减得愈快。故 $\tau_i = 1/a_i$ 是状态变量 X_i 在控制电位的扰动下的弛豫过程的时间常数。由上式稳态值这一项可知,极化电阻值应为

$$R_p = \frac{1}{\sum_{i=0}^{n} g_i} \tag{5.1.6}$$

但是,要通过时间域的测量,即通过测量电流响应的暂态曲线来确定状态变量的个数及其弛豫时间常数是很困难的。这是因为不能直观地从暂态响应曲线上辨认出暂态曲线方程式是由几项指数项组成的,只有通过曲线拟合才能比较精确地得到暂态响应方程式,而由于不知道暂态响应方程式中实际上包含了几项指数项,拟合过程是比较繁复的,特别是由于外来噪声信号的干扰影响,更增加了拟合的困难。所以实际上一般都是通过 EIS 测量来确定状态变量的个数并通过 EIS 数据的解析来求相应的参数的。

5.2 EIS 的时间常数

我们总是以阻抗复平面图或波特图的形式表示 EIS 的测量数据。下面要介绍,如果各时间常数的数值相差较大,例如,相差 5 倍或更大,我们可以在阻抗谱图上直观地看出有几个时间常数,因而能判断电极过程的表面反应有几个状态变量。但应该注意,虽然在阻抗谱图上得到的时间常数的个数与我们在前面讨论的法拉第导纳的时间常数的个数是一样的,因而可据此确定状态变量的个数,但是**在阻抗谱图上测得的时间常数的数值和含义与前面讨论法拉第导纳时说到的状态变量弛豫过程的时间常数是不一样的**。但通过 EIS 数据的解析,可以从前者求出后者。

5.2.1 只有一个状态变量 E 的情况

由于电双层电容值很小,所以在高频下 EIS 阻抗复平面图上第一个容抗弧是复合元件($R_t C_{dl}$)的阻抗频响曲线。我们在第 1 章对于由电阻电容并联组成的复合元件(RC)的阻抗频响特性已经作过介绍,它有一个特征频率 ω^*,它的倒数就是这个复合元件对控制电流的扰动的响应的时间常数,也就是恒电流阶跃扰动时电压响应的时间常数

$$\tau = \frac{1}{\omega} = R_t C_{dl} = \frac{1}{\omega^*} \tag{5.2.1}$$

现在我们来解释一下为什么复合元件(RC)的阻抗响应的时间常数值如式(5.2.1)。由式 (1.3.24),已知这个复合元件的阻抗为

$$Z = \frac{1}{Y} = \frac{R}{1 + j\omega RC} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j\frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2}$$

现在我们考虑对复合元件(RC)施加一个高度为 I 的恒电流阶跃的电压响应(用 ΔE 表示)。在拉普拉斯平面上 ΔE 的响应方程式为

$$\Delta E(s) = \left[\frac{1}{s}\right] Z(s) = \frac{I}{s} \cdot \frac{R}{(1 + s)RC} = \frac{IR}{s(1 + s)RC} \tag{5.2.2}$$

在式 (1.3.24) 中令 $s = j\omega$ 即得到 $Z(s)$的表达式。将式 (5.2.2) 进行拉普拉斯反变换即得到时间域中 ΔE 的表达式

$$\Delta E(t) = IR(1 - e^{-\frac{1}{RC}}) = IR(1 - e^{-\frac{1}{\tau}}) \tag{5.2.3}$$

上式中 $\tau = RC$,量纲是时间,s。等号右方的第一项是 ΔE 响应在时间 t 的数值足够大时的稳态值,第二项是暂态值。RC 的数值愈小,达到稳态值的时间愈短。

另外要说明的是这个时间常数可以从高频端的容抗弧上的极值点(在能斯特图容抗弧在第 4 象限,是极小值;在 EIS 的阻抗复平面图上,容抗弧在第 1 象限,是极大值)所对应的频率 ω^* 的倒数求得。复合元件(RC)的阻抗的虚部已由式 (1.3.26) 给出

$$Z'' = -\frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2}$$

令 $\mathrm{d}Z''/\mathrm{d}\omega = 0$,可得

$$\omega^* = \frac{1}{RC} = \frac{1}{\tau} \tag{5.2.4}$$

由于电双层电容的数值一般都很小,它与转移电阻 R_t 并联的等效元件($R_t C_{dl}$)的阻抗的时间常数 $\tau_0 = R_t C_{dl}$的数值一般很小,故一般在 EIS 的阻抗复平面图上高频端的第一个容抗弧上,最高点所对应的频率即为这一等效元件的特征频率,我们以 ω_0^* 表示。由这个容抗弧两端与实轴的交点之间的长度可测定 R_t,由 R_t和 ω_0^* 可以求得 C_{dl}的数值(在电极表面上有钝化膜时,这样求得的是 C_{dl}与钝化膜电容串联的电容值)。

5.2.2 除 E 外还有一个状态变量 X 的情况

由式(3.2.4)知,在这种情况下法拉第导纳为

$$Y_F^0 = \frac{1}{R_t} + \frac{B}{a + j\omega}$$

相应的法拉第阻抗为

$$Z_F^0 = \frac{aR_t + j\omega R_t}{a + R_tB + j\omega} = \frac{R_t(a^2 + \omega^2 + R_tB)}{(a + R_tB)^2 + \omega^2} + j\frac{\omega R_t^2 B}{(a + R_tB)^2 + \omega^2} = Z_F^{0'} + jZ_F^{0''} \quad (5.2.5)$$

在频率低到 $\omega \ll \omega_0^*$ ($= 1/\tau_0$) 时,由式 (1.3.24) 可知,此时等效元件(R_tC_{dl})的阻抗响应近似为等效电阻 R_t 的响应,因此,此时整个电极系统的表面反应的阻抗响应可用式(5.2.5)表示。由第 4 章已知,当 $B < 0$ 时,在 EIS 的阻抗复平面图上是一段容抗弧;当 $B > 0$ 时,相应的阻抗频响曲线是一段感抗弧。由 $d(Z_F^{0''})/d\omega = 0$ 可以求得对应于容抗弧或感抗弧的极值点的特征频率 ω_1^*:

$$\omega_1^* = a + R_tB = 1/\tau_1 \quad (5.2.6)$$

当 $B < 0$ 时,对应于式(3.2.4)的电路是 $R_t(R_aC_a)$,R_a 和 C_a 分别由式(4.2.4)和式(4.2.5)表示。由此两式得到

$$R_aC_a = \frac{1}{a - R_t|B|} = \frac{1}{a + R_tB} = \frac{1}{\omega_1^*} = \tau_1 \quad (5.2.7)$$

当 $B > 0$ 时,对应于式(3.2.4)的电路是 $(R_t(R_0L))$,其导纳由式(4.2.8)给出,相应的阻抗式为

$$Z_F^0 = \frac{\frac{R_tR_0}{R_t + R_0}}{1 + \left(\omega\frac{L}{R_t + R_0}\right)^2} + j\frac{\omega\left(\frac{R_t}{R_t + R_0}\right)^2 L}{1 + \left(\omega\frac{L}{R_t + R_0}\right)^2} = Z_F^{0'} + Z_F^{0''} \quad (5.2.8)$$

故其时间常数应为

$$\tau_1 = \frac{L}{R_t + R_0} \quad (5.2.9)$$

等效元件的参数 R_0 和 L 的表达式分别由式(4.2.9)和式(4.2.10)给出。将式(4.2.9)和式(4.2.10)代入式(5.2.9),即得

$$\tau_1 = \frac{1}{a + R_tB} \quad (5.2.10)$$

所以,除电极电位 E 外还有一个状态变量 X 的情况下,从高频到低频,第一个容抗弧可归之于状态变量 E,其阻抗谱的时间常数一般情况下为 $\tau_0 = R_tC_{dl}$。接着的感抗弧或第二个容抗弧可归之于状态变量 X,其阻抗谱的时间常数为 $\tau_1 = 1/(a + R_tB)$。这个结论可以推广:如除 E 外还有 n 个状态变量 X_i ($i = 1, \cdots, n$),则若阻抗谱的各时间常数值之间相差比较大(一般要至少相差 5 倍以上),在 EIS 的阻抗复平面图上将有 $n + 1$ 个容抗弧或感抗弧。其中高频端的第一个容抗弧由 E 通过(R_tC_{dl})电路的充

放电弛豫过程引起,其时间常数值为 $\tau_0 = R_t C_{dl}$。第 k 个容抗弧或感抗弧由控制电流的扰动下 X_k 的弛豫过程引起,如除 E 以外的状态变量之间的交互作用可以忽略,其时间常数值为

$$\tau_k = \frac{1}{\omega_k^*} = \frac{1}{a_k + \frac{B_k}{G_{k-1}}} \tag{5.2.11}$$

式中 G_{k-1}为

$$G_{k-1} = \sum_{i=0}^{k-1} g_i \tag{5.2.12}$$

而 g_i则由式 (5.1.3) 给出。

根据上面的讨论,一般可以依据 EIS 的阻抗复平面图上容抗弧和感抗弧的总个数判断除电极电位 E 外还有几个状态变量,而且可粗略地测定相应的特征频率或阻抗谱时间常数的数值。

5.2.3 由相位角 对 $\log f$ 曲线确定时间常数的个数

确定阻抗谱中包含的时间常数的个数,观察 EIS 的波特图上相位角 对于 $\log f$ 的曲线也是一种方法($f = \omega/2\pi$)。

在高频端是等效复合元件($R_t C_{dl}$)的阻抗响应,它的相位角是: $= \arctan(\omega R_t C_{dl})$,随频率之增大而增大,一直大到接近 $\pi/2$(理论上要在 $\omega = \infty$ 时 才为 $\pi/2$)。除了这个等效复合元件的相位角可以如此大外,EIS 中其他等效复合元件的相位角都不会如此大,所以在 $-\log f$ 的曲线上很容易将它辨认出来。也有人将曲线上高频端的这一部分称之为 $-\log f$ 曲线上的“半峰”。但是,如果 EIS 测量的数据中溶液电阻 R_s 不能忽略,则在高频端是等效复合元件 $R_s(R_t C_{dl})$ 的阻抗响应,它的相位角是

$$= \arctan\left[\frac{\omega R_t^2 C_{dl}}{R_s + R_t + R_s(\omega R_t C_{dl})^2}\right] \tag{5.2.13}$$

在 $-\log f$ 曲线上有一个极值峰,相应的频率为

$$\omega_0^o = \sqrt{\frac{R_s + R_t}{R_s}} \cdot \frac{1}{R_t C_{dl}} = \sqrt{\frac{R_s + R_t}{R_s}} \cdot \omega_0^* \tag{5.2.14}$$

其值与特征频率 $\omega_0^* = 1/\tau_0$不相等,但可以认出这是由 $R_s(R_t C_{dl})$ 电路引起的。

今考虑由状态变量 X_k引起的相位角 的变化。在 $\omega \ll \omega_{k-1}^*$时,EIS 的阻抗频率响应可用下列导纳式来表示

$$Y_{F(k)}^{0}=G_{k-1}+\frac{B_k}{a_k+j\omega} \tag{5.2.15}$$

G_{k-1}由式(5.2.12)定义。由上式可得此时的相位角为

$$=\arctan\left(\frac{Y_{F(k)}^{0''}}{Y_{F(k)}^{0'}}\right)=\arctan\left[-\frac{\omega B_k}{G_{k-1}(a_k^2+\omega^2)+a_kB_k}\right] \tag{5.2.16}$$

在 d /dω = 0时, 作为 ω 的函数出现极值。可以证明相应于极值的频率为

$$\omega_k^0=\sqrt{a_k\left(a_k+\frac{B_k}{G_{k-1}}\right)}=\sqrt{a_k\omega_k^*}=\sqrt{\frac{a_k}{\tau_k}} \tag{5.2.17}$$

上式中第二个和第三个等式来源可参阅式(5.2.11)。在波特图上横坐标是 $\log f=\log(\omega/2\pi)$。由上式得到:

$$\log\omega_k^0=\frac{1}{2}\log a_k+\frac{1}{2}\log\omega_k^* \tag{5.2.18}$$

若为容抗响应, > 0, 的极值表现为“峰”;若为感抗响应, < 0, 的极值表现为“谷”。故一般来说,在 -log f 曲线上除了高频端由 $R_s(R_tC_{dl})$电路所引起的峰或“半峰”以外,还出现几个“峰、谷”,阻抗谱就包含有几个由状态变量 X_i 引起的时间常数。但是“峰、谷”所对应的频率并不等于特征频率,两者之间的关系由式(5.2.18)确定。在 -log f 曲线上观察时间常数的好处是:即使时间常数之间在数值上相差不多,也可以在这条曲线上将它们相互分开。一般说来,阻抗复平面图中出现几个半圆,阻抗谱就包含有几个时间常数。我们在上一章中曾给出了一些电化学阻抗谱的阻抗复平面图,它们都是很容易由谱图确定所包含的半圆的个数,即时间常数的个数的。但由阻抗复平面图上半圆的个数确定时间常数的个数往往存在下列缺陷:有时阻抗复平面图中有的半圆可能很不完整,在相邻的两个半圆中有时也没有明确的界限;另外有时在阻抗谱中存在一个特别大的半圆的情况下,可能将其他半圆掩盖掉。这些都会增加由阻抗复平面图确定阻抗谱时间常数数量的困难。图 5.2.1 是一个具有两个时间常数的阻抗谱, 其中(a)是阻抗谱的波特图,(b)是阻抗谱的阻抗复平面图。阻抗谱的参数是 $R_s=1$,$R_t=1000$, $C_{dl}=10^{-4}$, $a=10.5$, $B=-0.01$。不难从图 5.2.1(a)中看出,这是一个具有两个时间常数的阻抗谱,但在该图(b)中 ,只观察到一个半圆,实际上这是由两个不易分开的半圆重叠而成的。

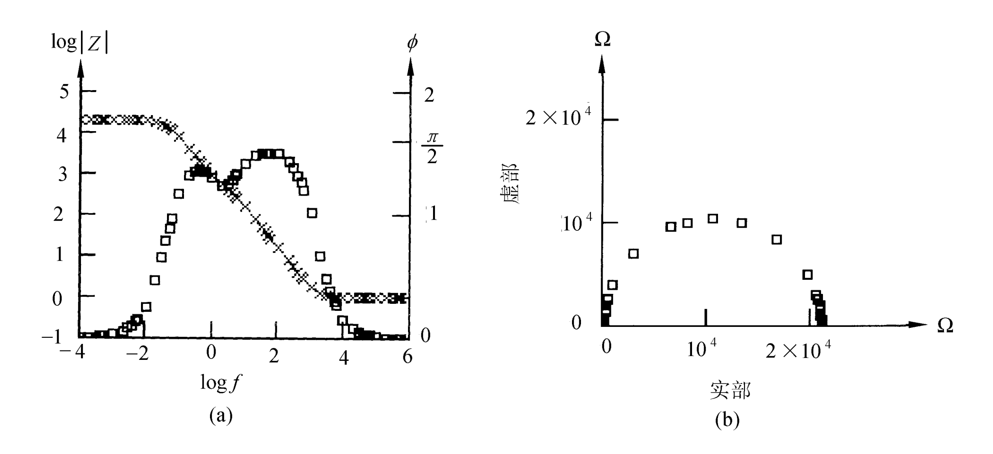


图 5.2.1　具有两个时间常数的阻抗谱图

(a)波特图;(b)阻抗复平面图

第 6 章　由扩散过程引起的法拉第阻抗

6.1　由扩散过程引起的法拉第阻抗

在第 3、4、5 等章的讨论中,都没有考虑电极表面附近的反应物或反应产物的浓度的变化。实际上,在不可逆的电极过程中,往往由于电流密度比交换电流密度大得多,电极表面附近的反应物的浓度与溶液本体中的浓度会有明显的差别,因此在溶液中就有一个反应物从溶液本体向电极表面扩散的过程。这个扩散过程会在电化学阻抗谱上反映出来。同样,如果电极反应速度高,也有电极反应产物从紧靠电极表面溶液层向溶液本体扩散的过程。这一章专门讨论由扩散过程引起的法拉第阻抗问题。由于无论是反应物从溶液本体向紧靠电极表面的溶液层扩散或是反应产物从紧靠电极表面的溶液层向溶液本体扩散,相应于扩散的阻抗的数学式的推导是类似的,所以这里仅讨论反应物从溶液本体向紧靠电极表面的溶液层的扩散阻抗。

设电极表面附近的反应物的浓度为 C_s,溶液本体中反应物的浓度为 C_b。对于反应物来说,$C_b > C_s$,于是邻接电极的溶液层中就存在着一个反应物的扩散场。在这个扩散场中,浓度梯度的方向是从电极表面指向溶液本体,而反应物扩散的方向则是从溶液本体向电极表面扩散。因此扩散的物流方向是同扩散物质的浓度梯度的方向相反的。浓度梯度引起扩散过程,扩散速度显然同扩散物质的浓度梯度大小有关,故有 Fick 第一定律:

$$v_d(x) = -D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_x \tag{6.1.1}$$

式中 $v_d(x)$ 是在离电极表面 x 处的扩散速度,D 是扩散系数,量纲是 $cm^2 \cdot s^{-1}$。$(\partial C/\partial x)_x$ 是在离电极表面 x 处扩散物质的浓度梯度。式中的负号来源于扩散的物流方向与浓度梯度的方向相反。

如果考虑由于电极表面附近反应物浓度变化对于法拉第电流密度的影响,则法拉第电流密度的变化 ΔI_F 可以表示如下

$$\Delta I_F = (\partial I_F/\partial E)_{ss}\Delta E + \sum_i (\partial I_F/\partial X_i)_{ss}\Delta X_i + (\partial I_F/\partial C_s)_{ss}\Delta C_s \tag{6.1.2}$$

上式左右两边都除以 ΔE,即得到法拉第导纳的表达式

$$Y_F = Y_F^0 + \left(\frac{\partial I_F}{\partial C_s}\right)_{ss} \cdot \frac{\Delta C_s}{\Delta E} \tag{6.1.3}$$

上式中

$$Y_F^0 = \frac{1}{R_t} + \sum_i (\partial I_F/\partial X_i)_{ss} \frac{\Delta X_i}{\Delta E} \tag{6.1.4}$$

亦即不考虑电极表面反应物浓度变化时的法拉第导纳,也就是第 3 章所讨论的电极反应的表面过程法拉第导纳。因此对于式(6.1.3)来说,主要要考虑等式右侧的第二项。这一项涉及比值 $\Delta C_s/\Delta E$。对于这个问题的处理,在可逆的电极过程情况下与在不可逆的电极过程的情况下是不同的。在可逆的电极过程的情况下,由于电极反应接近于平衡状态,可以近似地用 Nernst 方程式来处理电极电位 E 与电极表面处反应物浓度之间的关系,这在一般的电化学书籍中都已有介绍。但对于不可逆电极过程来说,电极反应处于非平衡状态,Nernst 方程式不再适用,在电极电位 E 与反应物浓度之间没有显函数的关系。另一方面,在定态条件下,反应物从溶液本体向电极表面扩散的速度应与反应物参与电极反应的速度相等。按式(6.1.1),电极表面处的反应物的扩散速度决定于 $x=0$ 处的浓度梯度。反应速度与法拉第电流密度之间的关系是

$$I_F = nF v_r \tag{6.1.5}$$

式中 v_r是电极反应的速度, n 是电极反应式中电子 e 的化学计量系数, F 是法拉第常数。法拉第电流密度是有方向的,我们规定:阳极电流取正值,阴极电流取负值。所以在不可逆电极过程的情况下,如法拉第电流是阴极电流,Fick 第一定律,即式(6.1.1.),可以写成

$$I_F = -nFD\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} \tag{6.1.6a}$$

如果法拉第电流是阳极电流,Fick 第一定律即应写成

$$I_F = nFD\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} \tag{6.1.6b}$$

为简单起见,表面浓度 $(C)_{x=0}$可写作 C_s。

由于反应物在紧靠电极表面的溶液层中的浓度直接与法拉第电流密度有关,式(6.1.3) 可写成

$$Y_F = Y_F^0 + \left(\frac{\partial I_F}{\partial C_s}\right)_{ss}\left(\frac{\Delta C_s}{\Delta I_F}\right)\left(\frac{\Delta I_F}{\Delta E}\right) = Y_F^0 + \left(\frac{\partial I_F}{\partial C_s}\right)_{ss}\left(\frac{\Delta C_s}{\Delta I_F}\right) Y_F$$

或

$$Y_F = \frac{Y_F^0}{1 - \left(\frac{\partial I_F}{\partial C_s}\right)_{ss}\left(\frac{\Delta C_s}{\Delta I_F}\right)} \tag{6.1.7}$$

如用法拉第导纳的倒数法拉第阻抗 Z_F 来表示，就有

$$Z_F = Z_F^0 - \left(\frac{\partial I_F}{\partial C_s}\right)_{ss}\left(\frac{\Delta C_s}{\Delta I_F}\right) Z_F^0$$

或写作

$$Z_F = Z_F^0 + Z_d \tag{6.1.8}$$

式中 Z_F^0 是不考虑扩散阻抗时的法拉第阻抗，而 Z_d 为由扩散过程引起的阻抗，它的表达式为

$$Z_d = -Z_F^0\left(\frac{\partial I_F}{\partial C_s}\right)_{ss}\left(\frac{\Delta C_s}{\Delta I_F}\right) \tag{6.1.9}$$

故由于不可逆电极反应中，电极表面反应物的浓度与溶液本体中的反应物的浓度不同，会在法拉第阻抗中引起一个添加的阻抗，它就是扩散阻抗，且它与 Z_F^0 有关。

现在先讨论 $(\partial I_F / \partial C_s)_{ss}$，下标“$ss$”表示定态。若以 γ 表示反应物在电极反应中的反应级数，即

$$v_r = k(E, X_i) \cdot C_s^\gamma$$

反应常数 k 是电极电位 E 和电极表面状态变量 X_i 的函数。可以证明，无论是阳极反应或是阴极反应，亦即，无论 I_F 为正值或是负值，都有

$$\frac{\partial I_F}{\partial C_s} = \frac{\gamma I_F}{C_s} \tag{6.1.10}$$

因而

$$Z_d = -Z_F^0 \frac{\gamma I_F}{C_s}\left(\frac{\Delta C_s}{\Delta I_F}\right) \tag{6.1.11}$$

故只需求出 $\Delta C_s / \Delta I_F$，扩散阻抗的显式就可以写出来。

6.2 平面电极的半无限扩散阻抗(等效元件 W)[20,21]

所谓半无限扩散是指依靠扩散而传质的途径的长度可以近似地认为是无限长。不流动(包括没有对流)的溶液层称为“滞流层”(stagnant layer)。半无限扩散也就是指在厚度可以近似地认为是无限的滞流层中的扩散过程。实际上当然不存在无限厚的滞流层，但相对于扩散的分子或离子的大小来说，在恒温下静置的溶液中的扩散过程可以近似地认为是半无限扩散。当电极系统受到电极电位的微小扰动(ΔE)而使法

拉第电流密度在线性范围内作出响应 ΔI_F 时,如法拉第电流是阴极电流,根据 Fick 第一定律式 (6. 1. 6a)有

$$\Delta I_F = -nFD\left(\frac{\partial \Delta C_s}{\partial x}\right) \tag{6.2.1a}$$

如法拉第电流是阳极电流,则根据 Fick 第一定律式(6. 1. 6b)有

$$\Delta I_F = nFD\left(\frac{\partial \Delta C_s}{\partial x}\right) \tag{6.2.1b}$$

另外根据 Fick 第二定律,

$$\frac{\partial \Delta C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 \Delta C}{\partial x^2}\right) \tag{6.2.2}$$

由于线性响应,当电极系统受到正弦波的电极电位扰动时,即当 $\Delta E = |\Delta E|\exp(j\omega t)$ 时,ΔI_F 和 ΔC 都应为频率为 ω 的正弦波,但相位角不同。故有

$$\Delta C = |\Delta C| \cdot \exp[j(\omega t + \varphi)]$$

式中 φ 是相位角,$j = (-1)^{1/2}$。由上式得到

$$\frac{\partial \Delta C}{\partial t} = j\omega \Delta C \tag{6.2.3}$$

由式 (6. 2. 2) 和 (6. 2. 3) 得到

$$\frac{\partial^2 \Delta C}{\partial x^2} = \frac{j\omega}{D}\Delta C \tag{6.2.4}$$

式 (6. 2. 4) 的通解是

$$\Delta C = k_1 e^{\sqrt{\frac{j\omega}{D}}x} + k_2 e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}}x} \tag{6.2.5}$$

对于半无限扩散,两个边界条件之一是 $x = \infty$,$\Delta C = 0$,故式(6. 2. 5)中的参数 k_1 应为零

$$\Delta C = k_2 e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}}x} \tag{6.2.6}$$

另一个边界条件视法拉第电流是阴极电流还是阳极电流,选择式(6. 2. 1a)或式(6. 2. 1b)。现在假设是阴极电流,边界条件取式(6. 2. 1a),但 I_F 是负值。在 $x = 0$ 处,$\Delta C = \Delta C_s$。由式(6. 2. 6) 得到

$$\frac{\partial \Delta C_s}{\partial x} = -k_2\sqrt{\frac{j\omega}{D}}$$

代入式 (6.2.1a),得到

$$\frac{\Delta C_s}{\Delta I_F}=\frac{\sqrt{j}}{nF\sqrt{\omega D}} \tag{6.2.7a}$$

将式 (6.2.7a) 和式 (6.1.10) 代入式 (6.1.11),就得到平面电极系统的半无限扩散条件下的扩散阻抗

$$Z_d=-\frac{Z_F^0\gamma I_F}{nFC_s\sqrt{\omega D}}j^{-\frac{1}{2}}=\frac{Z_F^0\gamma\,|I_F|}{nFC_s\sqrt{\omega D}}j^{-\frac{1}{2}} \tag{6.2.8a}$$

如果法拉第电流是阳极电流,则电极表面的边界条件取式(6.2.1b),从而得到

$$\frac{\Delta C_s}{\Delta I_F}=-\frac{\sqrt{j}}{nF\sqrt{\omega D}} \tag{6.2.7b}$$

将此式与式(6.1.10)代入式(6.1.11)得到

$$Z_d=\frac{Z_F^0\gamma I_F}{nFC_s\sqrt{\omega D}}j^{-\frac{1}{2}}=\frac{Z_F^0\gamma\,|I_F|}{nFC_s\sqrt{\omega D}}j^{-\frac{1}{2}} \tag{6.2.8b}$$

故不管法拉第电流是阳极电流还是阴极电流,可以将 Z_d 统一表示为

$$Z_d=\frac{Z_F^0\gamma\,|I_F|}{nFC_s\sqrt{\omega D}}j^{-\frac{1}{2}} \tag{6.2.8c}$$

由于 $j=\exp(j\pi/2)$,利用 Euler 公式即可得到

$$Z_d=\frac{\gamma Z_F^0\,|I_F|}{nFC_s\sqrt{2\omega D}}(1-j) \tag{6.2.9}$$

或简单表示为

$$Z_d=Z_0(2\omega)^{-\frac{1}{2}}(1-j) \tag{6.2.10}$$

或

$$Z_d=\frac{1}{Y_0}(2\omega)^{-\frac{1}{2}}(1-j) \tag{6.2.10'}$$

此处

$$Z_0=\frac{Z_F^0\gamma\,|I_F|}{nFC_s\sqrt{D}} \tag{6.2.11}$$

或

$$Y_0 = \frac{nFC_s\sqrt{D}}{\gamma Z_F^0 \ |I_F|} \tag{6.2.11'}$$

如果除了电极电位 E 和反应物浓度 C_s 外,没有其他表面状态变量影响电极过程,则 Z_F^0 等于实数 R_t,式(6.2.9)成为

$$Z_d = \frac{\gamma R_t \ |I_F|}{nFC_s\sqrt{2\omega D}}(1-j) \tag{6.2.12}$$

这个阻抗的虚部和实部的数值就完全一样,故在阻抗复平面图上的图形是一条倾斜角为 $\pi/4$ 的直线。这个阻抗一般被称为 Warburg 阻抗,故经常用 Z_W 表示。作为等效元件,本书用符号 W 表示。另外还可以证明,若电极反应的动力学遵循 Tafel 式,而自然对数的 Tafel 斜率为 β,则有

$$R_t \cdot |I_F| = \beta \tag{6.2.13}$$

故在这情况下式(6.2.12)也可以写成

$$Z_d = \frac{\gamma\beta}{nFC_s\sqrt{2\omega D}}(1-j) \tag{6.2.14}$$

以上是我们对于不可逆的电极过程推导出的 Warburg 阻抗式(6.2.12),但这个式子也适用于可逆的电极过程。在可逆的电极过程情况下,"定态"亦即稳态时的电极电位是平衡电位,法拉第电流密度的绝对值近似等于交换电流密度 I_0,R_t通常被称为法拉第电阻并用 R_F 表示。它的表达式为

$$R_F = \frac{RT}{nFI_0} \tag{6.2.15}$$

上式右侧分子中的 R 为气体常数,其数值为 8.314 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$,$T$ 为绝对温度,K。另外,在可逆的电极过程情况下可以近似地用 C_b 代替 C_s。故在可逆的电极过程情况下表示 Warburg 阻抗的式 (6.2.10) 可以写为

$$Z_d = \frac{\gamma RT}{n^2F^2C_b\sqrt{2\omega D}}(1-j) \tag{6.2.16}$$

这就是一般电化学专著中对于可逆的电极过程的 Warburg 阻抗所导得的表达式,但对于不可逆的电极过程来说,由于 $|I_F| \gg I_0$,C_s 的数值与 C_b 的数值相差很大,只能用式(6.2.12)表示。

以式(6.2.12)或式(6.2.14)表示的 Warburg 阻抗的特点是

(1) tan = 1, = $\pi/4$。在阻抗复平面图上是一条辐角为 $\pi/4$ 的直线。

(2) 阻抗的实部 Z'_d 和虚部 Z''_d 都与 $\omega^{1/2}$ 成反比,当 $\omega = 0$ 时,两者都是无穷大。所以在这种情况下极化电阻 R_p 不是有限值,测不到 R_p。

典型的 EIS 图示于图 6.2.1。它的特点是紧接着高频端的容抗弧以后就是倾斜角为 $\pi/4$ 的 Warburg 阻抗直线。

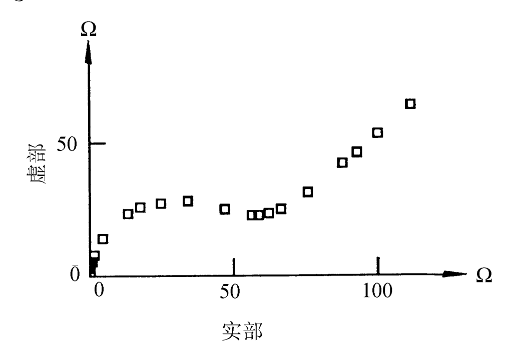


图 6.2.1 典型的 Warburg 阻抗图

但是,如果电极过程的表面过程除电极电位 E 外还有其他状态变量 X_i,情况就要稍许复杂些。扩散阻抗谱出现以前的较高频率下的阻抗谱,除了复合元件($R_t C_{dl}$)阻抗响应的一个容抗弧外,还有其他的容抗弧或感抗弧。而且 Z_d 的辐角也不是都等于 $\pi/4$。作为例子,现假定电极过程的表面过程的状态变量除 E 外还有 X,此时

$$Y_F^0 = \frac{1}{R_t} + \frac{B}{a + j\omega} \tag{3.2.4}$$

由此得到

$$Z_F^0 = R_t \cdot \frac{a + j\omega}{a + R_t B + j\omega} \tag{6.2.17}$$

将式(6.2.17)代入式(6.2.9)并考虑关系式(6.2.13),经过整理后得到

$$Z_d = \frac{\gamma\beta}{nFC_s\sqrt{2\omega D}}\left[\frac{a^2 + \omega^2 + (a + \omega)R_t B}{(a + R_t B)^2 + \omega^2} - j\frac{a^2 + \omega^2 + (a - \omega)R_t B}{(a + R_t B)^2 + \omega^2}\right] \tag{6.2.18}$$

它的辐角的正切为

$$\tan \quad = \frac{a^2 + \omega^2 + (a - \omega)R_t B}{a^2 + \omega^2 + (a + \omega)R_t B} \tag{6.2.19}$$

可见,只有在 $\omega \ll a$ 时,亦即只有在频率足够低时,tan　才等于 1;而在这之前,tan　是 ω 的函数,其数值取决于 B 的数值的正负以及式(6.2.19)中各变量之间的数值关系。一般说来,当 $B > 0$ 时,亦即紧接着高频端的($R_t C_{dl}$)容抗弧后是一个感抗弧时,

tan 的数值在频率 $f=0$ 以前的一个频率范围中是小于 1 的；而当 $B<0$ 时，亦即紧接着高频端的(R_tC_{dl})容抗弧后是另一个容抗弧时，tan 的数值在 $f=0$ 以前的一个频率范围中是大于 1 的。图 6.2.2 是 $a=1$，$R_t=10$ 而 $B=0.05$ 时，tan 随 f 从大到小而变化的曲线。图 6.2.3 是 a 值和 R_t 值同图 6.2.2 一样，但 $B=-0.05$ 时 tan 随 f 从大到小而变化的曲线。由这两幅图可见一斑。

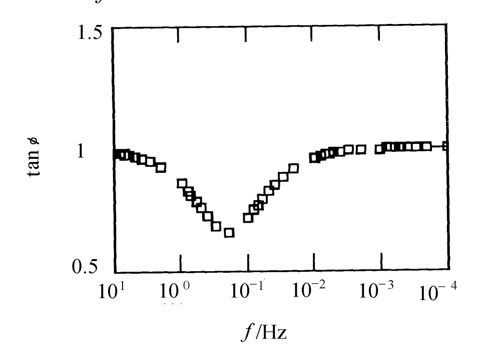


图 6.2.2 B> 0 时 tan 随 f 变化的曲线示例

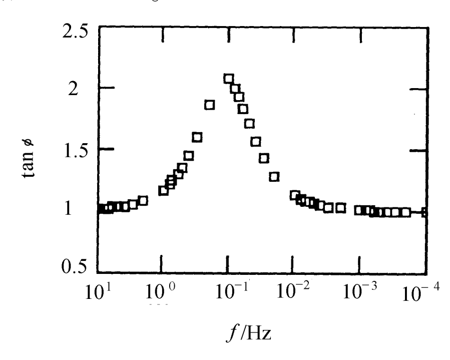


图 6.2.3 B< 0 时 tan 随 f 变化的曲线示例

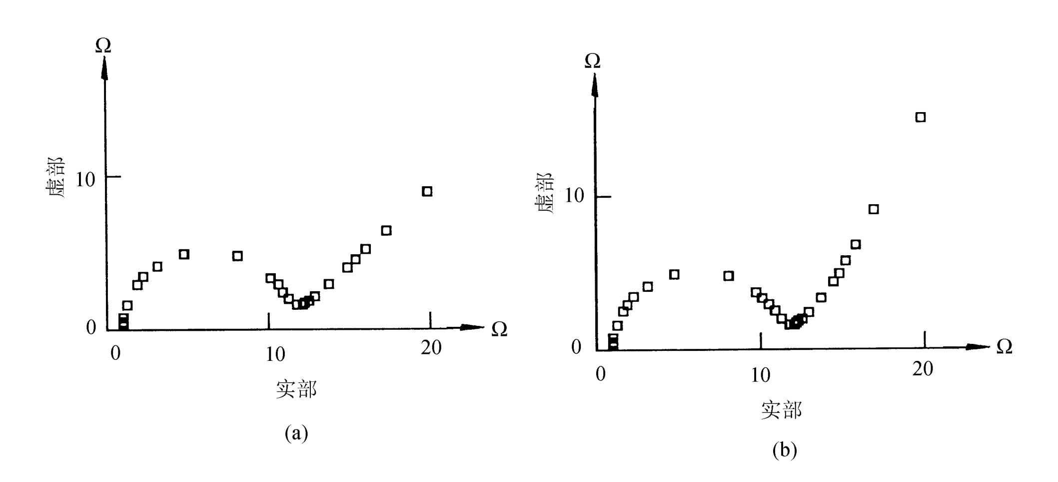


图 6.2.4 有 Warburg 阻抗时的阻抗复平面图

(a) 状态变量为 E 和 C_s；(b) 状态变量为 E，X 和 C_s

但是在阻抗复平面图上有时不易判别在扩散阻抗前是否除了 E 以外还另有状态变量 X 存在。例如，图 6.2.4(a)是 $R_s=1$，$R_t=10$，$C_{dl}=10^{-4}$，式 (6.2.8) 中 $\gamma|I_F|/(nFC_sD^{1/2})=1$ 时得到的 EIS 的阻抗复平面图，而图 6.2.4(b)是除上述参数外，另外还有状态变量 X，而其有关的参数为 $a=0.5$，$B=-0.02$ 时的 EIS 的阻抗复平面

图。粗一看,并不能从图 6.2.4(b)上看出除 E 和 C_s 外还有状态变量,也即看不出扩散阻抗前的阻抗谱有 2 个时间常数。但是,如果在波特图上观察辐角　的变化曲线,就比较容易判断是否除 E 以外还有 X 存在。图 6.2.5 (a)和图 6.2.5 (b)是相应于图 6.2.4 (a) 和图 6.2.4 (b)的波特图上的　随 $\log f$ 变化的曲线。图 6.2.5 (a)上的曲线只有高频区一个峰,而图 6.2.5 (b) 上的曲线在 $\log f$ 约为 $10^{-1.3}$处,即频率 f 约为 0.05 Hz左右,出现一个小峰,表明除 E 外还有一个状态变量 X 存在。

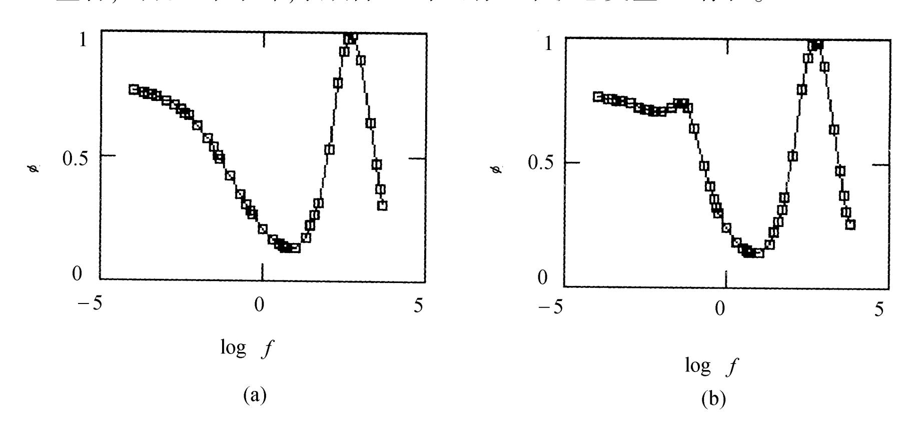


图 6.2.5　相应于图 6.2.4 的 -log f 图

6.3　平面电极的有限层扩散阻抗(等效元件 O)[20,21]

有限层扩散是指滞流层的厚度为有限值,亦即,当离开电极表面的距离为 $x = l$ 时,$\Delta C = 0$。此处 l 为有限值。

ΔC 的通解是同上一节的式(6.2.5)一样的,但第一个边界条件现在改变为:$x = l, \Delta C = 0$。另一个边界条件,即式 (6.2.1a)(阴极反应)或式 (6.2.1b)(阳极反应)是同半无限扩散一样的。现假定是阴极反应,将上述两个边界条件应用于式 (6.2.5),即可得到式 (6.3.1)

$$\frac{\Delta C_s}{\Delta I_F} = \frac{1-j}{nF\sqrt{2\omega D}} \cdot \frac{e^{\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l} - e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}}{e^{\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l} + e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}} \qquad (6.3.1)$$

令

$$B = \frac{l}{\sqrt{D}} \qquad (6.3.2)$$

式(6.3.1)可写成

$$\frac{\Delta C_s}{\Delta |I_F|}=\frac{1}{nFC_s\sqrt{D}}(j\omega)^{-\frac{1}{2}}\tanh(B\sqrt{j\omega}) \tag{6.3.3}$$

式中 tanh 是双曲线正切函数。

将此式与式(6.1.10)代入式(6.1.9)并利用式(6.2.11)Z_0的表示式或式(6.2.11′)Y_0 的表示式,可以将平面电极有限层扩散阻抗表示为

$$Z_d= Z_0(j\omega)^{-\frac{1}{2}}\tanh(B\sqrt{j\omega}) \tag{6.3.4}$$

但式(6.3.4) 中实部和虚部没有分开。为了将实部与虚部分开,可以进行如下处理:令

$$z=\sqrt{\frac{2\omega}{D}}l \tag{6.3.5}$$

于是应用 Euler 公式即可得到

$$\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l= \frac{z}{2}(1+ j) \tag{6.3.6}$$

再应用 Euler 公式将式(6.3.1)中的指数展开成 $z/2$ 的双曲线函数和三角函数,经过整理,并应用双曲线函数的倍角公式和三角函数的倍角公式,最后可以得到

$$\frac{\Delta C_s}{\Delta I_F}= \frac{1}{nF\sqrt{2\omega D}}\left(\frac{\sinh z+ \sin z}{\cosh z+ \cos z}- j\frac{\sinh z- \sin z}{\cosh z+ \cos z}\right) \tag{6.3.7}$$

将此式与式(6.1.10)代入式(6.1.9),得到平面电极有限层扩散所引起的阻抗的表达式为

$$Z_d= \frac{\gamma Z_F^0\ |I_F|}{nFC_s\sqrt{2\omega D}}\left(\frac{\sinh z+ \sin z}{\cosh z+ \cos z}- j\frac{\sinh z- \sin z}{\cosh z+ \cos z}\right) \tag{6.3.8}$$

利用式(6.2.11),如 $Z_F^0= R_t$,亦即,若除 E 和 C_s 外没有其他状态变量,则 Z_d 的辐角的正切 tan 为

$$\tan = \frac{\sinh z- \sin z}{\sinh z+ \sin z} \tag{6.3.9}$$

相应于有限层扩散阻抗的等效元件在本书中用符号 O 表示。

图 6.3.1 是假定滞流层厚度为 0.01 cm,扩散系数 $D= 2\times 10^{-5}$ cm^2/s 时 tan 随频率 f 从大至小的变化曲线。由式(6.3.5)可知,z 正比于 $\omega^{1/2}$,当频率比较高,即,ω 的数值比较大因而 z 的数值比较大时,等式右侧括弧中实部和虚部两个分数值都趋近于 1,因此式(6.3.8) 转变成式 (6.2.10)。故在频率比较高时,平面电极的有限层

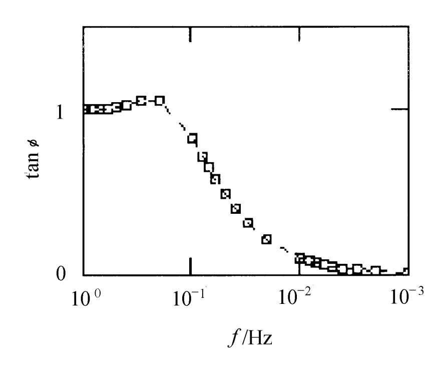


图 6.3.1　有限层扩散阻抗的 tan　-f 曲线示例

扩散阻抗行为与其半无限扩散阻抗的行为差别不大。但当 ω 很小时,亦即当频率很低时,式 (6.3.7) 近似为

$$\frac{\Delta C_s}{\Delta I_F}=\frac{1}{nF\sqrt{2\omega D}}\left(z-j\frac{z^3}{3!}\right) \tag{6.3.10}$$

令

$$\psi=\frac{l}{\sqrt{D}},\ z=\psi\cdot\sqrt{2\omega}$$

即得

$$\frac{\Delta C_s}{\Delta I_F}=\frac{1}{nF\sqrt{D}}\left(\psi-j\omega\frac{\psi^3}{3}\right) \tag{6.3.11}$$

又令

$$Z_0=\frac{Z_F^0\gamma\ |I_F|}{nFC_s\sqrt{D}} \tag{6.2.11}$$

其量纲为 $\Omega\cdot cm^2\cdot s^{-1/2}$。将式 (6.3.11)、式 (6.2.11) 和式 (6.1.10) 代入式 (6.1.9),得到

$$Z_d=Z_0\psi-j\omega\frac{Z_0\psi^3}{3} \tag{6.3.12}$$

如果除了电极电位 E 和电极表面附近反应物的浓度 C_s 外没有其他表面状态变量影响电极系统的法拉第阻抗的行为,则上式中的 $Z_F^0=R_t$。我们已知一个电阻与一个电容并联的电路的阻抗为

$$Z=\frac{R}{1+(\omega RC)^2}-j\omega\frac{R^2C}{1+(\omega RC)^2}$$

在频率很低即 ω 的数值很小时，上式可近似写成

$$Z = R - j\omega R^2 C$$

将式 (6.3.12) 与此式对照，可见在只有 E 和 C_s 对电化学阻抗谱有影响的情况下，当频率很低时平面电极有限层扩散的阻抗行为相当于由一个电阻和一个电容并联组成的电路的阻抗的行为。此时等效电阻 R (其单位为 $\Omega \cdot cm^2$) 为

$$R = \frac{\gamma R_t |I_F| l}{nFC_s D} \tag{6.3.13}$$

而等效电容 C (其单位为 $F \cdot cm^{-2}$) 为

$$C = \frac{nFC_s l}{3\gamma R_t |I_F|} \tag{6.3.14}$$

故在有限层扩散的情况下可以测得极化电阻 R_p。如除电极电位 E 和反应物的表面浓度 C_s 外没有其他状态变量，$Z_F^0 = R_t$，则极化电阻为

$$R_p = R_t + R = R_t \left(1 + \frac{\gamma |I_F| l}{nFC_s D} \right) \tag{6.3.15}$$

图 6.3.2 是按式(6.3.8)绘制的阻抗复平面图。绘制时，假定 $\gamma |I_F| / [nFC_s D^{1/2}] = 1$，$l = 0.01$，$R_t = 20$。当 $\omega \approx 0.5$(频率 $f \approx 0.08$ Hz)时阻抗虚部达极大值(约为 18.66 $\Omega \cdot cm^2$，此时阻抗实部的数值约为 46.3 $\Omega \cdot cm^2$)。

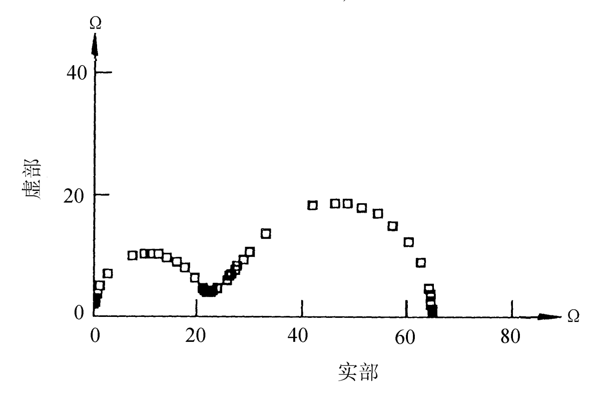


图 6.3.2　有限层扩散阻抗的阻抗复平面图示例

6.4　平面电极的阻挡层扩散阻抗(等效元件 T)

如果在离电极表面距离为 l 处有一个壁垒阻挡扩散的物质流入，于是扩散过程

只能在厚度为 l 的溶液层中进行,我们称这种扩散过程为阻挡层扩散。ΔC 的方程式的通解仍为式 (6.2.5)。电极表面处的边界条件,如是阴极反应,仍是式(6.2.1a)。另一个边界条件是:$(\partial\Delta C/\partial x)_{x=l}=0$。由这一边界条件得到

$$k_1 e^{\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l} - k_2 e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l} = 0 \tag{6.4.1}$$

由边界条件式 (6.2.1a) 得到

$$k_1 - k_2 = -\frac{\Delta I_F}{nF\sqrt{\omega D}} j^{-\frac{1}{2}} \tag{6.4.2}$$

由以上两式解得

$$\frac{\Delta C_s}{\Delta I_F} = \frac{1-j}{nF\sqrt{2\omega D}} \cdot \frac{e^{\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l} + e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}}{e^{\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l} - e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}} \tag{6.4.3}$$

同上一节一样按式 (6.3.2) 定义变量 B,代入式 (6.4.3) 经整理后得到

$$\frac{\Delta C_s}{\Delta |I_F|} = \frac{1}{nFC_s\sqrt{D}}(j\omega)^{-\frac{1}{2}}\coth(B\sqrt{j\omega}) \tag{6.4.4}$$

式中 coth 表示双曲线余切函数。由式(6.4.4)、式(6.1.11)和式(6.1.9),并应用式(6.2.11),得到阻挡层扩散的阻抗表达式为

$$Z_d = Z_0(j\omega)^{-\frac{1}{2}}\coth(B\sqrt{j\omega}) \tag{6.4.5}$$

为了将实部与虚部分开,应用式(6.3.5)对变量 z 的定义,可将式(6.4.3)化为

$$\frac{\Delta C_s}{\Delta I_F} = \frac{1}{nF\sqrt{2\omega D}}\left(\frac{\sinh z - \sin z}{\cosh z - \cos z} - j\frac{\sinh z + \sin z}{\cosh z - \cos z}\right) \tag{6.4.6}$$

将此式与式 (6.1.10) 代入式 (6.1.9),得到阻挡层扩散阻抗的表达式

$$Z_d = \frac{\gamma Z_F^0 |I_F|}{nFC_s\sqrt{2\omega D}}\left(\frac{\sinh z - \sin z}{\cosh z - \cos z} - j\frac{\sinh z + \sin z}{\cosh z - \cos z}\right) \tag{6.4.7}$$

为简单起见,下面的讨论假定 $Z_F^0 = R_t$。在这种情况下,扩散阻抗的辐角的正切为

$$\tan \ = \frac{\sinh z + \sin z}{\sinh z - \sin z} \tag{6.4.8}$$

相应于阻挡层扩散阻抗的等效元件本书用符号 T 表示。

tan 随频率 f 的数值从大到小而变化的曲线示于图 6.4.1。l 和 D 的数值仍分别为 0.01cm 和 $2\times 10^{-5}\mathrm{cm}^2/\mathrm{s}$。

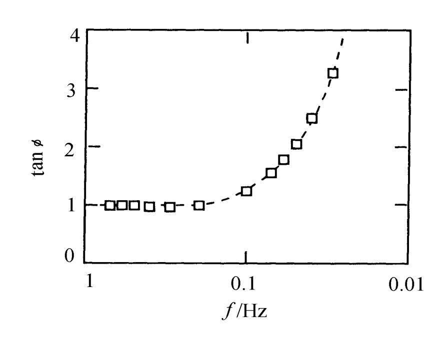


图 6.4.1　阻挡层扩散阻抗的 tan　-f 曲线示例

由图可以看到,当频率比较高时,亦即当 z 的数值比较大时,tan　的数值为 1。随着 f 的数值减小到 0.5 左右时,tan　的数值减小。当 f 的数值减小到约 0.6 时,tan　的数值减小到极小,其数值约为 0.946。然后 tan　的数值随着 z 值减小而急剧增大。当 f 的数值大于 0.62 Hz 时,式 (6.4.7) 等号右侧的括号中实部和虚部的分数值都趋近于 1,此时式(6.4.7) 转变成为式 (6.2.9) 或式(6.2.10),在 $Z_F^0 = R_t$的情况下,成为 Warburg 阻抗。但当 f 的数值足够小亦即 z 的数值足够小时,将式 (6.4.7) 中的双曲线函数和三角函数展开,忽略高次项,该式可以写成

$$Z_d = \frac{\gamma Z_F^0 \,|I_F|}{nFC_s\sqrt{2\omega D}}\left(\frac{z}{3} - j\frac{2}{z}\right) = \frac{Z_F^0\gamma\,|I_F|}{nFC_s\sqrt{D}}\left(\frac{\psi}{3} - j\frac{1}{\omega\psi}\right) \tag{6.4.9}$$

式中

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{D}},\quad z = \psi\cdot\sqrt{2\omega}$$

仍令

$$Z_0 = \frac{Z_F^0\gamma\,|I_F|}{nFC_s\sqrt{D}}$$

式(6.4.9)可写成

$$Z_d = \frac{Z_0\psi}{3} - j\frac{Z_0}{\omega\psi} \tag{6.4.10}$$

可以证明,$Z_0\psi$ 的量纲为 $\Omega\cdot cm^2$,而 ψ/Z_0 的量纲为 F/cm^2。令等效电阻

$$R = \frac{Z_0\psi}{3} = \frac{\gamma R_t\,|I_F|\,l}{3nFC_sD} \tag{6.4.11}$$

等效电容

$$C = \frac{\psi}{Z_0} = \frac{nFC_s l}{\gamma R_t |I_F|} \tag{6.4.12}$$

式 (6.4.10) 可以写成

$$Z_d = R + \frac{1}{j\omega C} \tag{6.4.13}$$

这是等效电阻 R 与等效电容 C 串联的电路的阻抗。在 $\omega = 0$ 时,阻抗的虚部 $Z_d'' = \infty$,所以在阻挡层扩散的情况下测不到极化电阻 R_p。图 6.4.2 是阻挡层扩散阻抗的阻抗复平面图示例。l 和 D 的数值同图 6.4.1,假定 R_t 为 20 Ω·cm^2,Z_0 为 20 Ω·cm^2·s$^{-1/2}$。绘制该图的参数同图 6.3.2。可见在频率较高的部分,曲线的行为如同 Warburg 阻抗,随着频率的降低,转化成为 RC 串联电路的阻抗曲线。

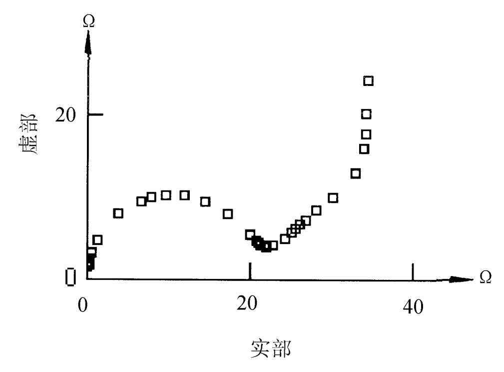


图 6.4.2　阻挡层扩散阻抗的阻抗复平面图示例

请注意,式 (6.3.14) 所表示的有限层扩散阻抗低频下的等效电容和式 (6.4.10)所表示的阻挡层扩散阻抗低频下的等效电容都与反应物在溶液中的扩散系数 D 无关,而只与滞流层或扩散场的厚度 l 有关。

6.5　球形电极的半无限扩散阻抗

从一个球面向球心扩散过程与垂直于一个平面的扩散过程的不同之处是,前者除了要考虑扩散物质的浓度梯度随距离的变化外,还要考虑扩散流所通过的面积随距离的变化,故 Fick 第二定律与式 (6.2.2) 不同。若以球形电极的球心为原点,Fick 第二定律为

$$\frac{\partial \Delta C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 \Delta C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \Delta C}{\partial r}\right) \tag{6.5.1}$$

以 $\partial \Delta C / \partial t = j\omega \Delta C$ 代入上式并作如下变换

$$\Delta C = \frac{V}{r} \tag{6.5.2}$$

即得变量 V 的 2 阶微分方程(以全微分号表示)

$$\frac{\mathrm{d}^2 V}{\mathrm{d} r^2} - j\frac{\omega}{D} V = 0 \tag{6.5.3}$$

解此微分方程式得到

$$V = k_1 e^{\sqrt{\frac{j\omega}{D}} r} + k_2 e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}} r}$$

由此得到

$$\Delta C = \frac{1}{r}\left[k_1 e^{\sqrt{\frac{j\omega}{D}} r} + k_2 e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}} r}\right] \tag{6.5.4}$$

对于半无限扩散过程,通解式 (6.5.4) 的一个边界条件是:$r = \infty$,$\Delta C = 0$。由这一边界条件确定:$k_1 = 0$。

$$\Delta C = \frac{k_2}{r} e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}} r} \tag{6.5.5}$$

另一边界条件是 Fick 第一定律。现仍假定 I_F 是负值,且若球形电极的半径为 r_0,根据 Fick 第一定律有

$$\Delta I_F = -nFD\left(\frac{\mathrm{d}\Delta C}{\mathrm{d} r}\right)_{r_0} \tag{6.5.6}$$

由以上两式求出

$$k_2 = \frac{\Delta I_F}{nF\sqrt{D}} \cdot \frac{r_0^2 e^{\sqrt{\frac{j\omega}{D}} r_0}}{\sqrt{D} + r_0\sqrt{j\omega}} \tag{6.5.7}$$

代入式 (6.5.5) 并注意到

$$\Delta C_s = (\Delta C)_{r = r_0}$$

就得到

$$\frac{\Delta C_s}{\Delta I_F} = \frac{1}{nF\sqrt{D}} \cdot \frac{r_0}{\sqrt{D} + r_0\sqrt{j\omega}} \tag{6.5.8}$$

代入式 (6.1.11) 并注意 $|I_F| = -I_F$ 以及

$$Z_0 = \frac{Z_F^0 \gamma |I_F|}{nFC_s\sqrt{D}} \tag{6.2.11}$$

就得到球形电极半无限扩散阻抗的表达式

$$Z_d = \frac{Z_0 r_0}{\sqrt{D} + r_0\sqrt{\frac{\omega}{2}}(1+j)} = \frac{Z_0 r_0\left(\sqrt{D} + r_0\sqrt{\frac{\omega}{2}}\right)}{D + r_0\sqrt{2\omega D} + r_0^2\omega} - j\frac{Z_0 r_0^2\sqrt{\frac{\omega}{2}}}{D + r_0\sqrt{2\omega D} + r_0^2\omega} \tag{6.5.9}$$

在 $Z_F^0 = R_t$ 的情况下

$$\tan = \frac{r_0\sqrt{\omega}}{\sqrt{2D} + r_0\sqrt{\omega}} \tag{6.5.10}$$

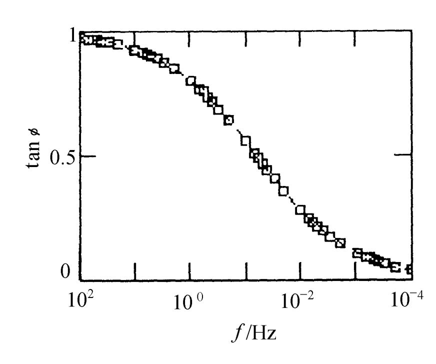


图 6.5.1 球形电极半无限扩散阻抗的 tan 随频率变化示例

显然,当 $r_0 \to \infty$ 时,式 (6.5.9) 就转变成为平面电极半无限扩散阻抗的式 (6.2.10)。图 6.5.1 是假设球形电极的半径 $r_0 = 0.01\ \text{cm}^2$,扩散系数 $D = 2\times 10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{s}$ 时这一阻抗的辐角的正切 tan 随频率 f 变化的曲线。从曲线可以看到,同平面电极的半无限扩散不同,在频率为 0 时,tan 或辐角 为 0。故在这种情况下,可以测得极化电阻 R_p。但这种情况与本章 6.3 节讨论的平面电极的有限层扩散阻抗不同,不能用电阻-电容并联的等效电路 (RC) 来表示球形电极半无限扩散阻抗的低频特性。图 6.5.2 是这种阻抗

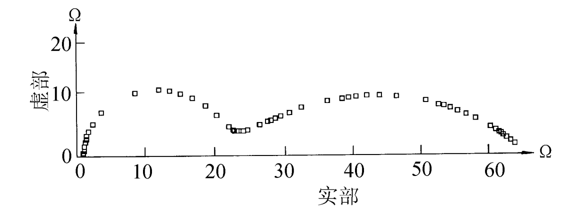


图 6.5.2 球形电极半无限扩散阻抗复平面图示例

的阻抗复平面图曲线示例。绘制该图的参数值除 r_0 和 D 的数值同图 6.5.1 外,并假定 $Z_F^0 = R_t = 20\ \Omega\cdot\text{cm}^2$,$Z_0 = 20\ \Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1/2}$,$C_{dl} = 10^{-4}$,$R_s = 1$。

从图 6.5.2 可以看到,在频率较高时,虚部是随实部的增大(亦即随频率的降低)而增大的。在 $\omega = 0.2$(频率 $f = 0.032$ Hz)时,阻抗的虚部达极大值(约为 9.26 $\Omega \cdot cm^2$),然后虚部随实部的增大而减小,直至 $\omega = 0$ 时,虚部为 0。

6.6 球形电极的有限层扩散阻抗

扩散方程式的通解仍为式 (6.5.4)。一个边界条件,即电极表面处的边界条件为 Fick 第一定律,亦即式 (6.5.6)。另一个边界条件是在 $r - r_0 = l$ 处,$\Delta C = 0$。此处 r_0 是球形电极的半径,r 是以电极的球心为原点的球体的半径。将上述两个边界条件代入式(6.5.4),得到

$$k_1 = -\frac{\Delta I_F r_0}{nFD} \cdot \frac{e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}}(r_0+l)}}{\left(\sqrt{\frac{j\omega}{D}}+\frac{1}{r_0}\right) \cdot e^{\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}+\left(\sqrt{\frac{j\omega}{D}}-\frac{1}{r_0}\right) \cdot e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}} \tag{6.6.1}$$

$$k_2 = \frac{\Delta I_F r_0}{nFD} \cdot \frac{e^{\sqrt{\frac{j\omega}{D}}(r_0+l)}}{\left(\sqrt{\frac{j\omega}{D}}+\frac{1}{r_0}\right) \cdot e^{\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}+\left(\sqrt{\frac{j\omega}{D}}-\frac{1}{r_0}\right) \cdot e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}} \tag{6.6.2}$$

代入式 (6.5.4),即得

$$\frac{\Delta C_s}{\Delta I_F} = \frac{1}{nFD} \cdot \frac{e^{\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l} - e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}}{\left(\sqrt{\frac{j\omega}{D}}+\frac{1}{r_0}\right) \cdot e^{\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}+\left(\sqrt{\frac{j\omega}{D}}-\frac{1}{r_0}\right) \cdot e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}} \tag{6.6.3}$$

仍按式 (6.3.5) 设置变量 z

$$z = \sqrt{\frac{2\omega}{D}}\,l$$

然后经过繁复的推导和简化,得到如下结果

$$\frac{\Delta C_s}{\Delta I_F} = \frac{1}{nF\sqrt{D}}\left[\frac{\frac{\sqrt{D}}{r_0}(\cosh z - \cos z) + \sqrt{\frac{\omega}{2}}(\sinh z + \sin z)}{den} - j\,\frac{\sqrt{\frac{\omega}{2}}(\sinh z - \sin z)}{den}\right] \tag{6.6.4}$$

式中

$$den = \frac{D}{r_0^2}(\cosh z - \cos z) + \frac{1}{r_0}\sqrt{2\omega D}(\sinh z + \sin z) + \omega(\cosh z + \cos z) \tag{6.6.5}$$

将式 (6.6.4)代入式 (6.1.11) 并令

$$Z_0=\frac{Z_F^0\gamma\,|I_F|}{nFC_s\sqrt{D}}$$

其量纲为 $\Omega\cdot\ cm^2\cdot\ s^{-1/2}$,即得

$$Z_d=Z_0\frac{\frac{\sqrt{D}}{r_0}(\cosh z-\cos z)+\sqrt{\frac{\omega}{2}}(\sinh z+\sin z)}{den}-j\frac{Z_0\sqrt{\frac{\omega}{2}}(\sinh z-\sin z)}{den}\tag{6.6.6}$$

容易证明,当 $r_0=\infty$ 时,式 (6.6.6) 即转变为平面电极的有限层扩散阻抗式,即式 (6.3.8)

$$Z_d=\frac{\gamma Z_F^0\ |I_F|}{nFC_s\sqrt{2\omega D}}\left(\frac{\sinh z+\sin z}{\cosh z+\cos z}-j\frac{\sinh z-\sin z}{\cosh z+\cos z}\right)$$

在简单的情况下,$Z_F^0=R_t$。这个阻抗的辐角的正切为

$$\tan\ =\sqrt{\frac{\omega}{2}}\cdot\frac{\sinh z-\sin z}{\frac{\sqrt{D}}{r_0}(\cosh z-\cos z)+\sqrt{\frac{\omega}{2}}(\sinh z+\sin z)}\tag{6.6.7}$$

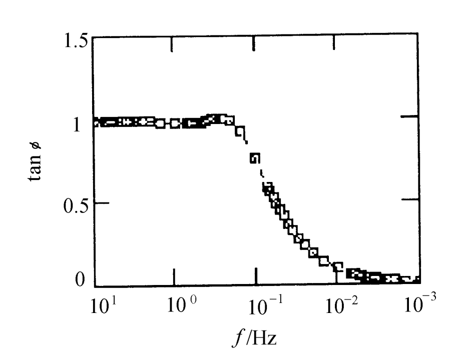


图 6.6.1 球形电极有限层扩散在 r_0 比较小时的 tan -f 曲线示例

若 $D=2\times10^{-5}\ cm^2.s^{-1}$, $l=0.01$ cm, $r_0=0.01$ cm, $R_t=20\ \Omega\cdot\ cm^2$, $Z_0=20\ \Omega\cdot\ cm^2\cdot\ s^{-1/2}$, tan 随 f 从大到小的变化曲线示于图 6.6.1。$C_s=10^{-4}$时相应的阻抗复平面图示于图 6.6.2。值得注意的是:在球形电极的半径 r_0 比较小,与滞流层厚度 l 都为 0.01 cm 时,扩散阻抗的辐角 除了在很小的一个频率区间为 $\pi/4$ 外,其他频率区间总是小于 $\pi/4$(tan 总是小于 1)。图 6.6.3 是将图 6.3.2和图 6.6.2 的数据点画在同一幅图上,除了电极分别是平面电极和半径为0.01 cm 的球形电极外,其他电化学参数和扩散系数及滞流层厚度等的数值都相同。由这幅图可以看到这两种电极上有限层扩散阻抗谱的差别。

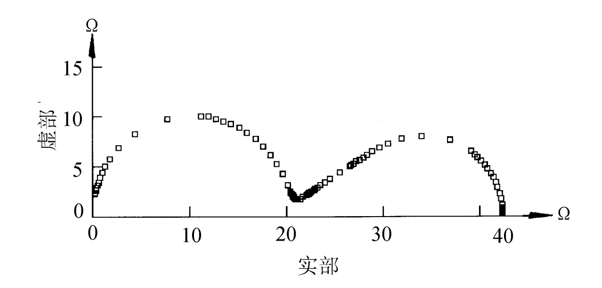


图 6.6.2　球形电极有限层扩散在 r_0 比较小时的扩散阻抗复平面图示例

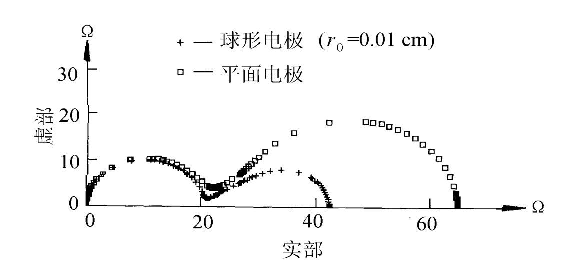


图 6.6.3　平面电极和球形电极有限层扩散的阻抗复平面图

6.7　球形电极的阻挡层扩散阻抗

对于球形电极阻挡层扩散,通解式 (6.5.4) 的一个边界条件为 Fick 第一定律式 (6.5.6),另一边界条件为

$$\left(\frac{\mathrm{d}\Delta C}{\mathrm{d}r}\right)_{r=r_0+l}=0$$

将此两个边界条件代入式 (6.5.4),求得式 (6.5.4) 中两个常数为

$$k_1=\frac{\Delta I_F r_0}{nFD}\cdot\frac{\left(\sqrt{\frac{j\omega}{D}}+\frac{1}{r_0+l}\right)e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}}(r_0+l)}}{\left(\frac{j\omega}{D}-\frac{1}{r_0(r_0+l)}\right)\left(e^{\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}-e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}\right)+\frac{1}{r_0(r_0+l)}\sqrt{\frac{j\omega}{D}}\left(e^{\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}+e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}\right)}\tag{6.7.1}$$

$$k_2=\frac{\Delta I_F r_0}{nFD}\cdot\frac{\left(\sqrt{\frac{j\omega}{D}}-\frac{1}{r_0+l}\right)e^{\sqrt{\frac{j\omega}{D}}(r_0+l)}}{\left(\frac{j\omega}{D}-\frac{1}{r_0(r_0+l)}\right)\left(e^{\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}-e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}\right)+\frac{1}{r_0(r_0+l)}\sqrt{\frac{j\omega}{D}}\left(e^{\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}+e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}\right)}\tag{6.7.2}$$

将上两式代入式(6.5.4)并令 $r = r_0$,$\Delta C = \Delta C_s$,经整理后得

$$\frac{\Delta C_s}{\Delta I_F}=\frac{1}{nFD}\cdot$$

$$\frac{\sqrt{\frac{j\omega}{D}}\left(e^{\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}+e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}\right)-\frac{1}{r_0+l}\left(e^{\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}-e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}\right)}{\frac{j\omega}{D}\left(e^{\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}-e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}\right)+\frac{1}{r_0(r_0+l)}\sqrt{\frac{j\omega}{D}}\left(e^{\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}+e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}\right)-\frac{1}{r_0+l}\left(e^{\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}-e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}}l}\right)} \tag{6.7.3}$$

还是按式(6.3.5)设置变量 z

$$z=\sqrt{\frac{2\omega}{D}}l$$

经过变换和整理,然后应用 Euler 公式以及双曲线函数的倍角公式和三角函数的倍角公式,经过推导和整理,并将所得结果代入式 (6.1.11),并令

$$Z_0=\frac{Z_F^0\gamma\,|I_F|}{nFC_s\sqrt{D}}$$

$$den=\frac{\omega l^2}{2r_0^2(r_0+l)^2}(\cosh z+\cos z)+\left(\frac{\omega^2}{D}+\frac{D}{r_0^2(r_0+l)^2}\right)(\cosh z-\cos z)$$
$$+\frac{2l\omega}{r_0(r_0+l)}\sqrt{\frac{\omega}{D}}(\sinh z-\sin z)-\frac{2l\sqrt{\omega D}}{r_0^2(r_0+l)^2}(\sinh z+\sin z) \tag{6.7.4}$$

$$nr=\frac{l\omega}{\sqrt{D}\,r_0(r_0+l)}(\cosh z+\cos z)-\frac{r_0+2l}{r_0(r_0+l)^2}\sqrt{\frac{\omega}{2}}(\sinh z+\sin z)$$
$$+\frac{\omega}{D}\sqrt{\frac{\omega}{2}}(\sinh z-\sin z)+\frac{\sqrt{D}}{r_0(r_0+l)^2}(\cosh z-\cos z) \tag{6.7.5}$$

$$ni=\frac{\omega}{D}\sqrt{\frac{\omega}{2}}(\sinh z+\sin z)+\frac{1}{(r_0+l)^2}\sqrt{\frac{\omega}{2}}(\sinh z-\sin z)$$
$$-\frac{\omega}{\sqrt{D}\,(r_0+l)}(\cosh z-\cos z) \tag{6.7.6}$$

于是得

$$\frac{\Delta C_s}{\Delta I_F}=\frac{1}{nF\sqrt{D}}\left(\frac{nr}{den}-j\frac{ni}{den}\right) \tag{6.7.7}$$

$$Z_d=Z_0\left(\frac{nr}{den}-j\frac{ni}{den}\right) \tag{6.7.8}$$

在简单的情况下 $Z_F^0 = R_t$，于是

$$\tan = \frac{n i}{n r} \tag{6.7.9}$$

图 6.7.1 和图 6.7.2 分别是 $D = 2\times 10^{-5}\ \mathrm{cm}^2\cdot \mathrm{s}^{-1}$，$l = 0.01\ \mathrm{cm}$，$r_0 = 0.01\ \mathrm{cm}$，$R_t = 20\ \Omega\cdot \mathrm{cm}^2$，$Z_0 = 20\ \Omega\cdot \mathrm{cm}^2\cdot \mathrm{s}^{-1/2}$，$C_{dl} = 10^{-4}$时球形电极阻挡层扩散的 tan -$f$ 曲线图和阻抗复平面图。

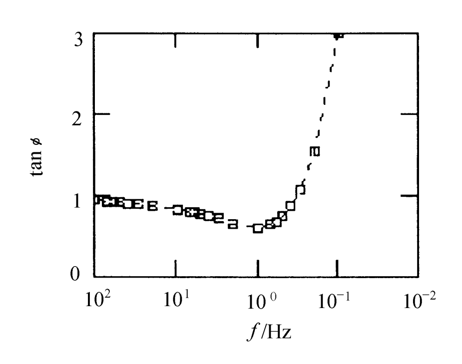


图 6.7.1　球形电极阻挡层扩散在 r_0 比较小时的 tan -f 曲线示例

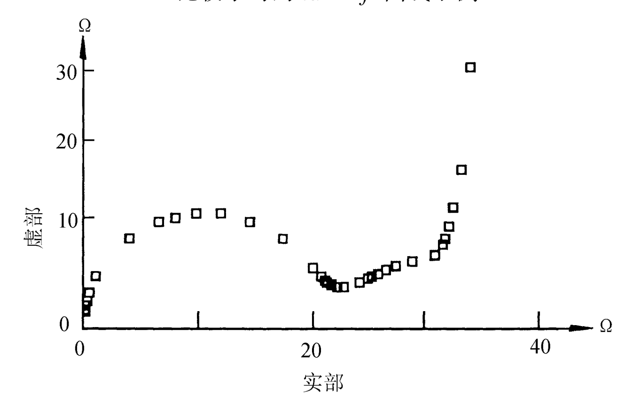


图 6.7.2　球形电极阻挡层扩散在 r_0 比较小时的扩散阻抗复平面图示例

由图 6.7.1 可以看到，与平面电极的阻挡层扩散相比，在球形电极的半径比较小的情况下，较高频率下的 tan 　的数值总是小于 1，亦即，扩散阻抗的辐角 　的数值总是小于 $\pi/4$。一直到频率很低时，tan 　的数值才急剧增大，当 ω 为 0 时达无穷大，此时 　为 $\pi/2$。若其他参数都与上述一样，只是一为平面电极，一为上述球形电极，将这两种电极的 EIS 数据画在同一阻抗复平面图上（图 6.7.3），可以比较清楚地看到两

种电极的阻挡层扩散的阻抗谱的差异。

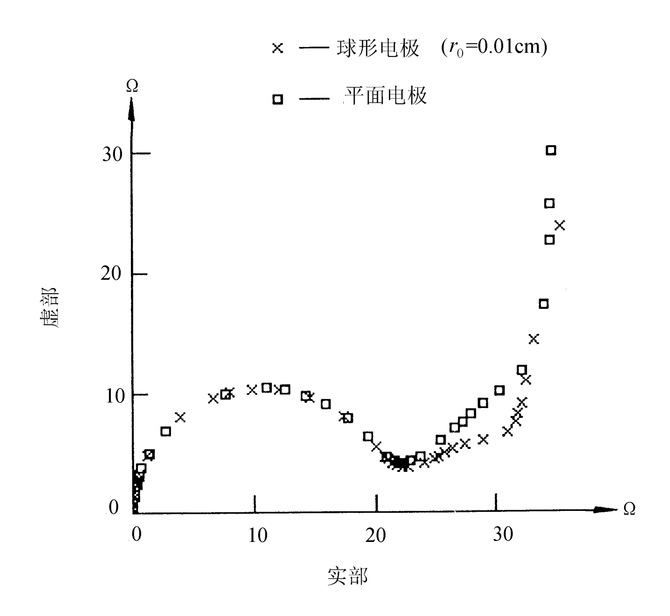


图 6.7.3　平面电极和球形电极的阻挡层扩散的阻抗复平面图

6.8　几个值得注意的问题

从本章以上各节的推导和讨论,我们可以对不可逆电极过程的扩散阻抗总结出几个值得注意的问题:

①不可逆电极过程的扩散阻抗的幅值总是正比于电极反应表面过程的法拉第阻抗 Z_F^0 的。因此,电极反应表面过程的法拉第阻抗 Z_F^0 愈大,这个电极过程如果有扩散阻抗 Z_d,它的数值也就愈大。

②一般认为平面电极上的半无限扩散应该用 Warburg 阻抗公式表示,实际上 Warburg 公式只适用于一种特殊情况:不仅要求扩散过程是平面电极上的半无限扩散过程,而且还同时要求对电极反应的阻抗频响有影响的状态变量只是电极电位 E。倘使除 E 外还有其他对电极反应的阻抗频响有影响的状态变量, Warburg 公式并不适用;同时从球形电极的半无限扩散阻抗的推导过程也可以推想到,如果平面电极的表面很粗糙,扩散过程的 Fick 第二定律不能简单地用式 (6.2.2) 表示时,扩散阻抗的谱图也将偏离 Warburg 公式所表示的曲线。

③在实验中经常遇到阻抗频谱的复平面图上,表示扩散阻抗的直线的辐角小于 $\pi/4$ 的情况。从本章的讨论可知,下列两种情况都可以导致这种现象的出现。一种情况是:除电极电位 E 外还有另一状态变量,而且这一状态变量会引起感抗弧(亦即

$B>0$,图 6.8.1 上曲线 2);另外一种情况就是上面所说的在平面电极的表面很粗糙以至扩散过程部分地相当球面扩散,整个电极上的扩散过程的 Fick 第二定律不能简单地用式(6.2.2)表示时,也会出现这种现象。图 6.8.2 是 $R_l=20\ \Omega\cdot cm^2$, $C_{dl}=10^{-4}\ F/cm^2$, $D=2\times10^{-5}\ cm^2\cdot s^{-1}$, $Z_0=1\ \Omega\cdot cm^2\cdot s^{-1}$时不同曲率半径的电极上的理论电化学阻抗谱曲线。除了曲率半径为∞的平面电极外,从理论上说,其余曲率半径为有限值的球形电极上的电化学阻抗谱在频率很低时虚部都应下降。但如果由于频率很低时阻抗谱测量困难,我们取频率不低于 0.1 Hz 的曲线部分,就得到图上的曲线。可以看到,$r_0\geqslant0.02$cm 的球形电极的扩散阻抗曲线都很像 Warburg 阻抗曲线,但扩散阻抗的辐角都小于 $\pi/4$。

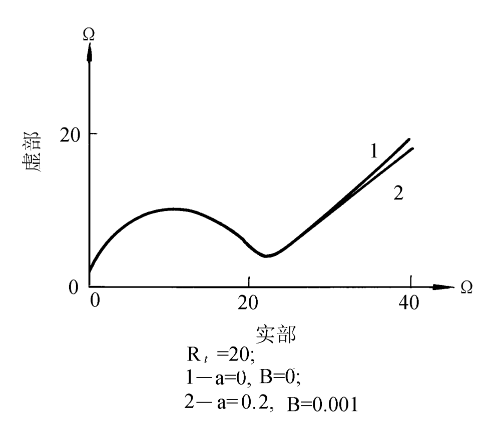


图 6.8.1 $B=0$ 与 $B>0$ 时扩散阻抗斜率的比较

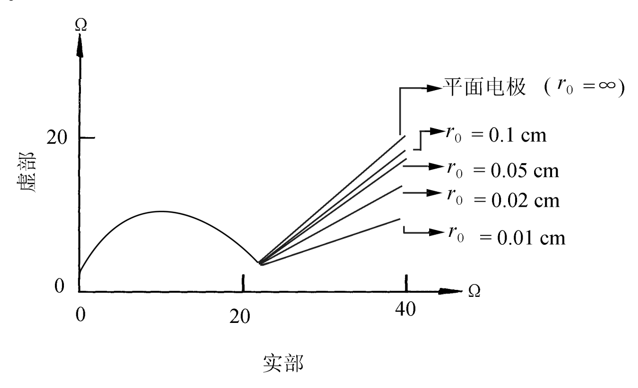


图 6.8.2 不同曲率半径的电极上的扩散阻抗曲线

④所有情况下,只要是阻挡层扩散,$f\rightarrow0$ 时 $Z_d\rightarrow\infty$。但除了阻挡层扩散以外,只有平面电极的半无限扩散遵循 Warburg 公式的情况下,才会出现 $f\rightarrow0$ 时 $Z_d\rightarrow\infty$。除了这一特殊情况外,半无限扩散过程和有限层扩散过程的阻抗的虚部在 $\omega\rightarrow0$ 时都等于 0 而实部为有限值,因此都可以得到极化电阻 R_p。

第7章 混合电位下的法拉第阻纳

7.1 混合电位下的法拉第导纳[21,41]

混合电位是指电极表面上同时有不止一个电极反应进行时的电位。最常见的混合电位是腐蚀电位。在腐蚀电位下,金属电极表面上至少有一个阳极反应和一个阴极反应同时进行。1938年C. Wagner和W. Troud发表了一个描述有一个阳极反应和一个阴极反应同时进行的电极的极化行为的方程式,同时提出了"混合电位"这个概念[42]。所以通常所说的混合电位是指这种仅有阴极反应和阳极反应各一个的情况,这可以说是一种狭义的混合电位概念。腐蚀电位当然是这种混合电位,但即使是腐蚀金属电极,有时也可能在电极上除了一个阳极反应外,有两个阴极反应,如氢离子的还原反应和氧的还原反应同时进行,这时的腐蚀电位也应是一种混合电位。故广义的混合电位是指电极表面上同时有不止一个电极反应进行时的电位,而且还应包括同一个电极上在同一电位下有多个相同方向的电极反应进行的情况。例如在同一电位下有两种或多种金属离子(或它们的络合离子)阴极还原成金属的合金电镀,还有像电解时有副反应的情况等等,都是电极上有多个相同方向的电极反应同时进行的混合电位的例子。除了像Wagner和Traud方程式那样比较简单的情况外,一般说来,对于混合电位下的电极过程的动力学行为,很难用精确的动力学式表示,因而进行理论上的讨论是比较困难的。同样,对于混合电位下的电化学阻抗谱的理论研究的难度也比较大。但是,我们在第三章和第四章中对于法拉第导纳的讨论为混合电位下的电化学阻抗谱的研究提供了一条值得探索的新途径,目前在这方面取得的进展已经在界面型缓蚀剂研究、钝态金属表面的小孔腐蚀过程的研究等方面得到应用。所用的方法不仅适用于研究狭义的混合电位下的电化学阻抗谱,也适用于研究广义的混合电位下的电化学阻抗谱。

研究混合电位下的电化学阻抗谱所依据的一个最重要的原理是:**当电极上有不止一个电极反应进行时,不论这些电极反应的方向是否相同,电极上总的法拉第阻抗由各个电极反应的法拉第阻抗并联组成。对于并联的电路的阻纳,最方便的是研究导纳,因为总的导纳为各并联电路的导纳的代数和**。故对于混合电位下的电极过程来说,整个电极的法拉第导纳即等于各电极反应的法拉第导纳的代数和。如电极上同时有 n 个电极反应,总的法拉第导纳可以表示为

$$Y_F = \sum_i^n Y_{Fi} \tag{7.1.1}$$

式 (7.1.1) 是混合电位下的法拉第导纳计算的基本公式。总的电极过程的法拉第导纳的倒数即为总的电极过程的法拉第阻抗。法拉第阻抗中可以包括由扩散引起的阻抗。扩散阻抗的基本公式已在第 6 章中讨论过,本章的讨论不再考虑扩散过程引起的阻抗,而只考虑电极表面的反应过程所引起的法拉第导纳和阻抗,但为简单起见,省去了第 4 章所用的 Y_F^0 和 Z_F^0 右上角的符号"0",直接用 Y_F 和 Z_F 表示不包括扩散阻抗的法拉第导纳和法拉第阻抗。虽然式 (7.1.1) 对 n 的数值没有限制,但由于对于 $n=2$ 的情况所得到的主要结论完全可以推广到 $n>2$ 的情况,故本章的讨论局限于 $n=2$ 的情况。另外,我们也将像第 4 章一样,主要讨论除电极电位 E 外的状态变量不超过 2 个的情况。

7.2 有两个电极反应同时进行时的法拉第导纳

现讨论有两个电极反应同时进行的混合电位下的法拉第导纳。如果所有影响电极反应速度的状态变量除电极电位外最多不超过两个,则可以有 7 种情况,下面分别讨论。

7.2.1 第 1 种:两个电极反应都只有一个状态变量 E

在这种情况下各个电极反应单独进行时的电化学阻抗谱都只有一个时间常数,它们的法拉第导纳为

$$Y_{Fi}=\left(\frac{\partial I_{Fi}}{\partial E}\right)_{ss}=\frac{1}{R_{ti}},\qquad i=1,2 \tag{7.2.1}$$

每个电极反应单独进行时,电化学阻抗谱只有一个容抗弧。当两个电极反应同时进行时,按式 (7.1.1),总的法拉第导纳为

$$Y_F=Y_{F1}+Y_{F2}=\frac{1}{R_{t1}}+\frac{1}{R_{t2}}=\frac{1}{R_t} \tag{7.2.2}$$

式中

$$R_t=\frac{R_{t1}R_{t2}}{R_{t1}+R_{t2}} \tag{7.2.3}$$

因此整个电极的电化学阻抗谱也只有一个时间常数,是一个容抗弧。由阻抗谱测得的电荷转移电阻是由两个电极反应的转移电阻并联得出的电阻,无法从它分解出各个反应单独的转移电阻值。

7.2.2 第2种：在两个电极反应中，一个电极反应的状态变量为 E，另一个电极反应的状态变量为 E 与 X

在这种情况下，两个电极反应的法拉第导纳分别为

$$Y_{F1}=\frac{1}{R_{t1}}$$

$$Y_{F2}=\frac{1}{R_{t2}}+\frac{B}{a+j\omega}$$

于是总的法拉第导纳为

$$Y_F=\frac{1}{R_t}+\frac{B}{a+j\omega} \tag{7.2.4}$$

此处，R_t 的表达式同式（7.2.3)一样，而 B 和 a 的表达式为

$$B=\left(\frac{\partial I_{F2}}{\partial X}\right)_{ss}\cdot\left(\frac{\partial \Xi}{\partial E}\right)_{ss} \tag{7.2.5}$$

$$a=-\left(\frac{\partial \Xi}{\partial X}\right)_{ss} \tag{7.2.6}$$

$$\Xi=\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} \tag{7.2.7}$$

电极上两个电极反应的总的电化学阻抗谱的特征同电极上只有电极反应2单独进行时一样：具有两个时间常数。当 $B>0$ 时，低频部分是一个感抗弧。无论是整个电极的法拉第导纳或是电极反应2单独进行时的法拉第导纳的等效电路都可以用图7.2.1中右侧的图表示。

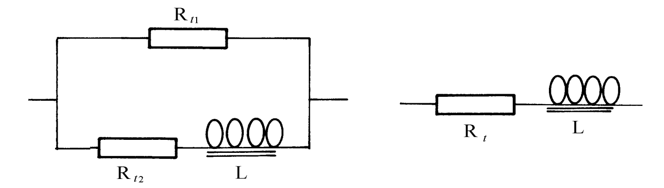


图7.2.1 第2种情况下 $B>0$ 时的法拉第导纳等效电路

图中的等效电阻 R_t 在电极反应2单独进行时是 R_{t2}，而在有上述两个电极反应同时进行的情况下则是式(7.2.3)中的 R_t。由前面的讨论已经知道，等效电感 L 值的表达式是

$$L = \frac{1}{B}$$

而等效电阻 R_L 的表达式是

$$R_L = \frac{a}{B}$$

因此,在有上述两个电极反应同时进行的电极上的电化学阻抗谱中,这两个等效元件的数值是同在只有电极反应 2 单独进行的电极上的阻抗谱中是一样的。所以,在这种情况下从混合电位下测得的阻抗谱与只有电极反应 2 单独进行时的阻抗谱相比,仅仅是从高频区的容抗弧测定的电荷转移电阻 R_t 不同,而从低频区阻抗谱测定的参数是一样的。故可以从混合电位下测得的阻抗谱上直接测定电极反应 2 的等效电感 L 和与之串联的等效电阻 R_L 的数值。

但是如果 $B < 0$,情况就有所不同。在这情况下,无论是仅有电极反应 2 或是除电极反应 2 外还有电极反应 1,整个电极的电化学阻抗谱的低频部分都出现容抗弧。它们的法拉第导纳的等效电路可以用图 7.2.2 表示。图中的 R_{t2} 表示 在电极反应 2 单独进行时的等效电阻,C_{t2} 表示与 R_{t2} 并联的等效电容,在有电极反应 1 同时进行的混合电位下这两个等效元件的参数则分别变成了 R_a 和 C_a。

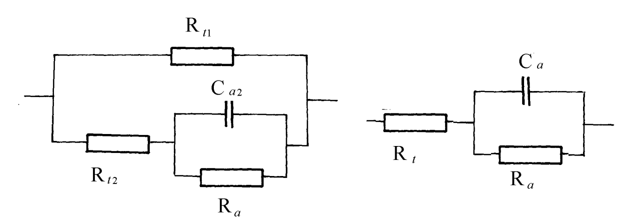


图 7.2.2　第 2 种情况下 $B < 0$ 时的法拉第导纳等效电路

与 $B > 0$ 时的一个很大差别是,在 $B < 0$ 的情况下,混合电位下的电化学阻抗谱与电极反应 2 单独进行时的阻抗谱相比,不仅从高频区阻抗谱测定的电荷转移电阻的数值不同,而且从低频区阻抗谱测定的等效元件的数值 C_a 和 R_a 也不一样。这是因为,前面已经讨论过,在 C_a 和 R_a 的表达式中不仅有 B 和 a,而且还有转移电阻 R_t。但是,尽管如此,我们仍可以从混合电位下测得的阻抗谱估算 B 和 a 的数值,而这两个参数则同 $B > 0$ 时的情况一样,反映了电极反应 2 的动力学特征。若图 7.2.2 中的 R_t 是混合电位下测定的电荷转移电阻,C_a 和 R_a 是混合电位下测定的等效电容和等效电阻,则 B 和 a 可从下两式求得

$$B = -\frac{1}{R_t^2 C_a} \tag{7.2.8}$$

$$a=\frac{1}{R_tC_a}+\frac{1}{R_aC_a} \tag{7.2.9}$$

这里可以看到,在两个电极反应之一的法拉第导纳中包含有等效电容的情况下,用法拉第导纳的理论表达式来处理混合电位下的法拉第导纳,要比用等效电路的方法来处理简便得多。

7.2.3 第3种:两个电极反应的法拉第电流密度都受两个共同的状态变量 E 和 X 的影响

在这种情况下,两个电极反应单独进行时的电化学阻抗谱都有两个时间常数。此时每个电极反应单独进行时的法拉第导纳的表达式为

$$Y_{Fi}=\frac{1}{R_{ti}}+\frac{B_i}{a+j\omega},\qquad i=1,2 \tag{7.2.10}$$

应注意在目前情况下,两个电极反应的法拉第导纳式中的参数 a 是一样的。混合电位下的法拉第导纳为

$$Y_F=\frac{1}{R_t}+\frac{B}{a+j\omega} \tag{7.2.11}$$

式中 R_t的定义如 (7.2.3) 式,a 的定义如前,而 B 的定义则为

$$B=B_1+B_2=\left[\left(\frac{\partial I_{F1}}{\partial X}\right)_{ss}+\left(\frac{\partial I_{F2}}{\partial X}\right)_{ss}\right]\left(\frac{\partial \Xi}{\partial E}\right)_{ss} \tag{7.2.12}$$

式中 Ξ 的定义同式(7.2.7)。根据式 (7.2.11),在一般情况下,混合电位下的电化学阻抗谱具有两个时间常数。但是这里有一个重要的例外,即所谓阻抗谱的“退化”问题。这将在下一节讨论。

7.2.4 第4种:两个电极反应单独进行时的电化学阻抗谱都具有两个时间常数,电极反应1的状态变量是 E 和 X_1;电极反应2的状态变量是 E 和 X_2 且 X_1与 X_2之间的交互影响可以忽略

此时各个电极反应的法拉第导纳为

$$Y_{Fi}=\frac{1}{R_{ti}}+\frac{B_i}{a_i+j\omega},\qquad i=1,2 \tag{7.2.13}$$

式中

$$B_i=\left(\frac{\partial I_{Fi}}{\partial X_i}\right)_{ss}\left(\frac{\partial \Xi_i}{\partial E}\right)_{ss},\qquad i=1,2 \tag{7.2.14}$$

$$a_i = -\left(\frac{\partial \Xi_i}{\partial X_i}\right)_{ss}, \qquad i = 1,2 \tag{7.2.15}$$

$$\Xi_i = \frac{\mathrm{d}X_i}{\mathrm{d}t}, \qquad i = 1,2 \tag{7.2.16}$$

容易证明,此时混合电位下的法拉第导纳式可以写为

$$Y_F = Y_{F1} + Y_{F2} = \frac{1}{R_t} + \frac{A + j\omega B}{D - \omega^2 + j\omega T} \tag{7.2.17}$$

式中,R_t由式 (7.2.3) 定义,其余参数为

$$A = a_1 B_2 + a_2 B_1$$
$$B = B_1 + B_2$$
$$T = a_1 + a_2$$
$$D = a_1 \cdot a_2$$

式 (7.2.17) 同第 3 章讨论过的除了电极电位 E 以外还有两个状态变量 X_1和 X_2时的单个电极反应的法拉第导纳的表达式在形式上完全一样,而且很容易证明。稳定性条件

$$D > 0$$
$$T > 0$$
$$T^2 - 4D = (a_1 - a_2)^2 > 0$$

在这里也完全满足。

7.2.5 第 5 种:两个电极反应中,一个电极反应(电极反应 1)的电化学阻抗谱具有 3 个时间常数,而另一个电极反应(电极反应 2)的电化学阻抗谱则只有一个时间常数

此时,电极反应 1 的法拉第导纳为

$$Y_{F1} = \frac{1}{R_{t1}} + \frac{A + j\omega B}{D - \omega^2 + j\omega T} \tag{7.2.18}$$

式中,

$$\frac{1}{R_{t1}} = \left(\frac{\partial I_{F1}}{\partial E}\right)_{ss}$$

$$A = m_{11} b_2 J_{12} + m_{12} b_1 J_{21} - m_{11} b_1 J_{22} - m_{12} b_2 J_{11}$$

$$B = m_{11} b_1 + m_{12} b_2$$

$$D = J_{11} J_{22} - J_{12} J_{21}$$

$$T = -(J_{11} + J_{22})$$

$$m_{1i} = \left(\frac{\partial I_{F1}}{\partial X_i}\right)_{ss}, \qquad i = 1, 2$$

$$b_i = \left(\frac{\partial \Xi_i}{\partial E}\right)_{ss}, \qquad i = 1, 2$$

$$J_{ik} = \left(\frac{\partial \Xi_i}{\partial X_k}\right)_{ss}, \qquad i, k = 1, 2$$

$$\Xi_i = \frac{\mathrm{d}X_i}{\mathrm{d}t}, \qquad i = 1,$$

电极反应 2 的法拉第导纳则简单地是

$$Y_{F2} = \frac{1}{R_{t2}} = \left(\frac{\partial I_{F2}}{\partial E}\right)_{ss} \tag{7.2.19}$$

因而在混合电位下的法拉第导纳为

$$Y_F = Y_{F1} + Y_{F2} = \frac{1}{R_t} + \frac{A + j\omega B}{D - \omega^2 + j\omega T} \tag{7.2.20}$$

故在混合电位下的电化学阻抗谱仍为 3 个时间常数,除了转移电阻为由 R_{t1} 和 R_{t2} 并联得到的 R_t 外,其余的参数同电极反应 1 单独进行时的电化学阻抗谱的参数一样。

7.2.6 第 6 种:电极反应 1 和电极反应 2 的状态变量都有 3 个——E,X_1 和 X_2

它们单独进行时的电化学阻抗谱都具有 3 个时间常数。当这两个电极反应在混合电位下同时进行时,电化学阻抗谱仍为 3 个时间常数,法拉第导纳表达式在形式上仍同式(7.2.20) 一样,但此时参数 A 和 B 的定义与式(7.2.20)中的 A 和 B 的定义有些差别。在目前情况下:

$$A = (m_{11} + m_{21}) b_2 J_{12} + (m_{12} + m_{22}) b_1 J_{21} - (m_{11} + m_{21}) b_1 J_{22} - (m_{12} + m_{22}) b_2 J_{11}$$

$$B = (m_{11} + m_{21}) b_1 + (m_{12} + m_{22}) b_2$$

此处

$$m_{ik} = \left(\frac{\partial I_{Fi}}{\partial X_k}\right)_{ss}, \qquad i, k = 1$$

7.2.7 第 7 种:电极反应 1 的状态变量有 3 个——E,X_1,X_2;但电极反应 2 的状态变量却只有两个——E 和 X_1

此时在混合电位下的法拉第导纳表达式在形式上仍为式(7.2.20),但应注意,在目前情况下,状态变量 X_1 与 X_2 之间应该没有交互效应,即这两个状态变量之一的变

化不应该对另一个状态变量发生影响，否则电极反应 2 就不可能只受到状态变量 X_1 的影响而不受到状态变量 X_2 的影响。因此，在这情况下应该有

$$J_{12} = J_{21} = 0$$

而且，由于 X_2 对 I_{F2} 没有影响，$m_{22} = (\partial I_{F2}/\partial X_2)_{ss} = 0$，故此时混合电位下的法拉第导纳表达式中的各个参数为

$$A = -(m_{11} + m_{21})b_1 J_{22} - m_{12} b_2 J_{11}$$

$$B = (m_{11} + m_{21})b_1 + m_{12} b_2$$

$$D = J_{11} J_{22}$$

$$T = -(J_{11} + J_{22})$$

一般情况下，这种情况的混合电位下的电化学阻抗谱有 3 个时间常数。但是，在这里也可能发生“退化”的情况：实际测得的电化学阻抗谱只有两个时间常数。详细的讨论见下一节。

7.3　混合电位下电化学阻抗谱的退化

总结上一节内容，结合第 3 章的讨论，可以发现在混合电位下，如同只有一个电极反应时的情况一样，电化学阻抗谱的时间常数的个数等于包括电极电位 E 在内的状态变量的个数，不管这些状态变量是只影响混合电位下的某一个电极反应的法拉第电流密度，还是同时影响到多个电极反应的法拉第电流密度，甚至法拉第导纳的表达式在形式上也是同第 3 章中列出的表达式一样的。但与此同时，要注意到有一点同电极上只有一个电极反应的情况很不相同，这就是在混合电位下有时会发生电化学阻抗谱的时间常数的个数少于状态变量的个数的情况，我们把这种情况称为“电化学阻抗谱的退化”。

在各种状态变量中，电极电位 E 是最基本的状态变量，它对所有的电极过程都有影响。除电极电位以外的状态变量，在混合电位下可能只影响某一个电极反应的速度，也可能同时影响两个或更多个电极反应的速度。在后一种情况下，就可能出现电化学阻抗谱退化的情况。

在上一节讨论的有两个电极反应同时进行的 7 种情况中，第 3 种、第 6 种和第 7 种这 3 种情况属于上述除电极电位 E 外还有其他状态变量同时影响两个电极反应的法拉第电流密度的情况。现考虑第 3 种情况：在式(7.2.12)中，若

$$\left(\frac{\partial I_{F1}}{\partial X}\right)_{ss} = -\left(\frac{\partial I_{F2}}{\partial X}\right)_{ss} \qquad (7.3.1)$$

就会得到 $B = 0$。此时，尽管这两个电极反应单独进行时的电化学阻抗谱都具有两

个时间常数,但在这两个电极反应同时进行的混合电位下的法拉第导纳却为

$$Y_F = \frac{1}{R_t} = \frac{1}{R_{t1}} + \frac{1}{R_{t2}} \tag{7.3.2}$$

相应的电化学阻抗谱只有一个时间常数,这就是混合电位下电化学阻抗谱的退化。式(7.3.1)的意义是:状态变量 X 对于混合电位下同时进行的两个电极反应的速度的影响绝对值相同而方向相反,因此 X 对电化学阻抗谱的影响相互对消掉了,从而产生这种阻抗谱退化的现象。在实践中是会遇到这种情况的。例如,如果抑制金属电化学腐蚀速度的"缓蚀剂"吸附在金属表面时,同时降低腐蚀过程的阳极反应和阴极反应的速度,而且使这两个电极反应的法拉第电流密度的绝对值减小的幅度相同,但由于这两个电极反应的法拉第电流密度的符号相反,就会出现上述情况。关于这个问题我们在关于电化学阻抗谱在缓蚀剂研究的应用部分还要更详细地讨论。

现在我们看一下第 7 种情况。在这一情况中,电极反应 1 和电极反应 2 的速度(法拉第电流密度)都受到状态变量 X_1 的影响。如果状态变量 X_1 对于电极反应 1 和电极反应 2 的速度的影响的绝对值相同而方向相反,即,若

$$m_{11} = -m_{21} \tag{7.3.3}$$

混合电位下的电化学阻抗谱就只有两个时间常数。这是因为在这情况下若令 $a_1 = -J_{11}$, $a_2 = -J_{22}$,法拉第导纳式(7.2.20)就可以写成

$$Y_F = \frac{1}{R_t} + \frac{(a_1 + j\omega) m_{12} b_2}{a_1 a_2 - \omega^2 + j\omega(a_1 + a_2)} = \frac{1}{R_t} + \frac{m_{12} b_2}{a_2 + j\omega} \tag{7.3.4}$$

注意到

$$m_{12} = \left(\frac{\partial I_{F1}}{\partial X_2}\right)_{ss}$$

$$b_2 = \left(\frac{\partial \Xi_2}{\partial E}\right)_{ss}$$

$$a_2 = -\left(\frac{\partial \Xi_2}{\partial X_2}\right)_{ss}$$

$$\Xi_2 = \frac{\mathrm{d}X_2}{\mathrm{d}t}$$

式 (7.3.4) 就相当于电极反应 1 的状态变量为 E 和 X_2 而电极反应 2 的状态变量仅为 E 时的混合电位下的法拉第导纳,相应的电化学阻抗谱只有两个时间常数,状态变量 X_1 似乎"消失"掉了。但实际上这只是一种混合电位下电化学阻抗谱的"退化"现象。只要式 (7.3.3) 的条件被打破,例如,用外加电流极化的方法使电极电位明显偏离混合电位,状态变量 X_1 的影响就会在电化学阻抗谱上反映出来。

在上一节第 6 种情况下,电极反应 1 和电极反应 2 除电极电位 E 外还共同受状态变量 X_1和 X_2的影响。从理论上说,只要

$$m_{11} = -m_{21}, \qquad m_{12} = -m_{22} \tag{7.3.5}$$

也即,状态变量 X_1和 X_2对两个电极反应的速度的影响都是绝对值相同而方向相反,混合电位下的电化学阻抗谱就会发生高度的退化:从 3 个时间常数退化为只有 1 个时间常数。但这只是一种理论上的可能性,在实践中还没有找到这种例子。

第 8 章　电化学阻抗谱的数据处理与解析

8.1　数据处理的目的与途径[21,43,44]

电化学阻抗谱是一种研究电极反应动力学及电极界面现象的重要电化学方法。进行电化学阻抗谱测量的目的,就是要根据测量得到的 EIS 谱图, 确定 EIS 的等效电路或数学模型,与其他的电化学方法相结合,推测电极系统中包含的动力学过程及其机理;另一个目的是,如果已经建立了一个合理的数学模型或等效电路,那么就要确定数学模型中有关参数或等效电路中有关元件的参数值,从而估算有关过程的动力学参数或有关体系的物理参数。

确定阻抗谱所对应的等效电路或数学模型与估算这种等效电路或数学模型中的有关参数的值是 EIS 数据处理的两个步骤。这两个步骤是互相联系、有机地结合在一起的。一方面,参数的估算一般情况下要根据一定的数学模型或等效电路进行,所以往往要先提出一个适合于实测的阻抗谱数据的数学模型或等效电路,然后进行参数值的估算。另一方面,如果将所估算的参数值按所提出的数学模型或等效电路计算所得结果与实测的阻抗谱吻合得很好,就说明所确定的数学模型或等效电路很可能是正确的;反之,若求解的结果与实测阻抗谱相去甚远,就有必要重新审查原来提出的数学模型或等效电路是否正确,是否要进行修正。所以根据实测的 EIS 数据对有关的参数值的拟合结果又成为模型选择是否正确的判据。另外,还有一种阻抗谱的数据处理方法是要通过参数的求解来确定阻抗谱所对应的等效电路。

根据上述两种不同的情况,阻抗谱的数据处理有两种不同的途径:一种情况是,已经知道阻抗谱所对应的数学模型或等效电路,或是根据阻抗谱的特征(如,阻抗谱中含有的时间常数个数)和其他有关的电化学知识,有把握确定相应的数学物理模型。在这种情况下,阻抗数据处理途径是:先确定数学物理模型,然后将阻抗频谱对已确定的模型进行曲线拟合,求出数学模型中各个参数或等效电路中各等效元件的参数值,如等效电阻的电阻值,等效电容的电容值,CPE 的 Y_0 和 n 的数值等。一般情况下,如果测得的阻抗谱比较简单,如只有 1 个或 2 个时间常数的阻抗频谱,往往可以对其相应的物理模型(等效电路)作出判断,阻抗谱数据处理就按这种途径去做。在可以确定阻抗频谱中含有时间常数的个数而且只有双电层电容对非法拉第阻抗有贡献的情况下,可以选择本书中建立的数学模型进行曲线拟合,EIS 的数据处理也可以走这个途径。另一种情况是,阻抗谱比较复杂,不知道对应于测得的阻抗谱频谱的等效电路是由哪些等效元件如何联接组成的。在这种情况下,阻抗谱数据处理的途径是,

逐个求解阻抗谱中各个时间常数所对应的等效元件的参数,从测得的阻抗谱求出最有可能的等效电路(物理模型),然后将整个阻抗谱所确定的物理模型进行曲线拟合,确定等效电路中各等效元件的参数值。这种阻抗谱数据处理,一般叫做阻抗谱数据的解析。本章将对这两种不同途径的阻抗谱数据处理方法作详细的介绍。

曲线拟合是阻抗谱数据处理的核心问题。无论采用上述两种数据处理中的哪一种,都必须解决阻纳频谱曲线拟合问题。由于阻纳是频率的非线性函数,一般采用非线性最小二乘法进行曲线拟合。在本章,我们将对阻纳数据的非线性最小二乘法拟合原理进行介绍。

8.2 阻纳数据的非线性最小二乘法拟合(NLLS)原理[45]

8.2.1 一般数据的非线性拟合的最小二乘法

在介绍阻纳数据的非线性最小二乘法拟合原理之前,先介绍一下一般数据的非线性拟合的最小二乘法。

1. 非线性最小二乘法的原理

若 G 是变量 X 和 m 个参数 $C_1, C_2, \cdots, C_m$ 的非线性函数,且已知函数的具体表达式

$$G = G(X, C_k), \qquad k = 1, 2, \cdots, m \tag{8.2.1}$$

在控制变量 X 的数值为 $X_1, X_2, \cdots, X_n$ 时,测到 n 个测量值($n > m$):$g_1, g_2, \cdots, g_n$。非线性拟合就是要根据这 n 个测量值来估定 m 个参数 $C_1, C_2, \cdots, C_m$ 的数值,使得将这些参数的估定值代入非线性函数式 (8.2.1) 后计算得到的曲线(拟合曲线)与实验测量数据符合得最好。由于测量值 g_i($i = 1, 2, \cdots, n$) 有随机误差,不能从测量值直接计算出 m 个参数,而只能得到它们的最佳估计值。

现在用 $C_1, C_2, \cdots, C_m$ 表示这 m 个参数的估计值,将它们代入到式 (8.2.1) 中,就可以计算出相应于 X_i 的 G_i 的数值。$g_i - G_i$ 表示测量值与计算值之间的差值。在 $C_1, C_2, \cdots, C_m$ 为最佳估计值时,测量值与估计值之差的平方和 S 的数值应该最小。S 就称为目标函数

$$S = \sum_{i=1}^{n} (g_i - G_i)^2 \tag{8.2.2}$$

由统计分析的原理可知,这样求得的估计值 $C_1, C_2, \cdots, C_m$ 为无偏估计值。求各参数最佳估计值的过程就是拟合过程,其主要思想如下:

假设我们能够对于各参数分别初步确定一个近似值 C_k^0, $k = 1, 2, \cdots, m$,把它

们作为拟合过程的初始值。令初始值与真值之间的差值 $C_k^0 - C_k = \Delta_k$, $k = 1, 2, \cdots, m$,于是根据泰勒展开定理可将 G_i 围绕 C_k^0, $k = 1, 2, \cdots, m$ 展开:

$$G_i = G(X_i, C_1^0, C_2^0, \cdots, C_m^0) + \sum_{k=1}^{m}\left(\frac{\partial G_i}{\partial C_k}\right)_{C_k = C_k^0} \cdot \Delta_k + \sum_{k=1}^{m}\sum_{l=1}^{m}\left(\frac{\partial^2 G_i}{\partial C_k \partial C_l}\right)_{C_k = C_k^0, C_l = C_l^0} \cdot \Delta_k \Delta_l + \cdots \tag{8.2.3}$$

为了简便起见,我们采用下列符号

$$G_i^0 = G(X_i, C_1^0, C_2^0, \cdots, C_m^0), \quad \frac{\partial G_i^0}{\partial C_l} = \left(\frac{\partial G_i}{\partial C_l}\right)_{C_k = C_k^0, k = 1, 2, \cdots, m}$$

而且我们假定各初始值 C_k^0 与其真值非常接近,亦即, Δ_k 非常小 ($k = 1, 2, \cdots, m$), 因此可以忽略式 (8.2.3) 中 Δ_k 的高次项而将 G_i 近似地表达为

$$G_i \approx G_i^0 + \sum_{k=1}^{m} \frac{\partial G_i^0}{\partial C_k} \cdot \Delta_k \tag{8.2.4}$$

将式 (8.2.4) 代入式 (8.2.2),有

$$S = \sum_{i=1}^{n}(g_i - G_i)^2 \approx \sum_{i=1}^{n}\left[g_i - G_i^0 - \sum_{k=1}^{m}\frac{\partial G_i^0}{\partial C_k}\Delta_k\right]^2 \tag{8.2.5}$$

在各参数为最佳估计值的情况下, S 的数值为最小,这意味着当各参数为最佳估计值时,应满足下列 m 个方程式

$$\frac{\partial S}{\partial C_k} = 0, \qquad k = 1, 2, \cdots, m \tag{8.2.6}$$

由近似式 (8.2.5) 可得到,上述 m 个方程的近似表达式为

$$\sum_{i=1}^{n}(g_i - G_i)\frac{\partial G_i^0}{\partial C_k} - \sum_{i=1}^{n}\left[\sum_{l=1}^{m}\frac{\partial G_i^0}{\partial C_k} \cdot \frac{\partial G_i^0}{\partial C_l} \cdot \Delta_l\right] = 0, \quad k = 1, 2, \cdots, m \tag{8.2.7}$$

式 (8.2.7) 中, $\partial G_i^0 / \partial C_k$, $\partial G_i^0 / \partial C_l (k, l = 1, 2, \cdots, m)$ 是在对 G_i 求偏导后将各参数的初始值代入后计算得到的数值,并不是函数。令

$$a_{kg} = \sum_{i=1}^{n}(g_i - G_i)\frac{\partial G_i^0}{\partial C_k}, \quad a_{kl} = \sum_{i=1}^{n}\frac{\partial G_i^0}{\partial C_k} \cdot \frac{\partial G_i^0}{\partial C_l}$$

式 (8.2.7) 实际上可以写成一个由 m 个线性代数方程所组成的方程组,即

$$\begin{aligned} a_{11}\Delta_1 + a_{21}\Delta_2 + \cdots + a_{1m}\Delta_m &= a_{1g} \\ a_{21}\Delta_1 + a_{22}\Delta_2 + \cdots + a_{2m}\Delta_m &= a_{2g} \\ \cdots \qquad \cdots \qquad & \cdots \\ a_{m1}\Delta_1 + a_{m2}\Delta_2 + \cdots + a_{mm}\Delta_m &= a_{mg} \end{aligned} \tag{8.2.8}$$

或用矩阵表示：

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mm} \end{pmatrix} \cdot (\Delta_1 \quad \Delta_2 \quad \cdots \quad \Delta_m) = \begin{pmatrix} a_{1g} \\ a_{2g} \\ \cdots \\ a_{mg} \end{pmatrix} \tag{8.2.9}$$

应该注意,在 m 阶 m 列的系数矩阵中,矩阵元具有对称性，即 $a_{kl} = a_{lk}$。从方程组 (8.2.8) 可以解出 $\Delta_1, \Delta_2, \cdots, \Delta_m$ 的值,将其代入下式,即可求得 C_k的估算值：

$$C_k = C_k^0 + \Delta_k \tag{8.2.10}$$

但这样求得的 $C_k(k = 1, 2, \cdots, m)$ 还不是最佳估计值。这是因为，线性方程组 (8.2.8) 是在假定 Δ_k很小因而式 (8.2.3) 中的高次项都可忽略的前提下得到的。一般情况下,Δ_k并不是小到满足这一前提,因此这样求得的 Δ_k 并不等于$C_k - C_k^0$。这里的关键问题是 C_k^0 的数值选择得是否恰当。如果所有各参数的初始值选择得都比较好,离各参数的真值比较近,那么求解得到的 $\Delta_k(k = 1, 2, \cdots, m)$ 就能使得由式 (8.2.10)计算得到的参数估计值 C_k 比 C_k^0更接近于真值。在这种情况下可以用由式 (8.2.10) 求出的 C_k 作为新的初始值 C_k^0,重复上面的计算,求出新的 C_k估算值。由于新的初始值 C_k^0离 C_k的真值更近,新的 Δ_k 值应该更小,新的 C_k 估算值就进一步接近真值;与此同时,目标函数 S 也应比上一轮计算得到的小。这样重复迭代下去,C_k的估算值越来越接近真值,直至迭代计算得到的$[\Delta_k](k = 1, 2, \cdots, m)$小到可以忽略不计为止。这样的拟合过程就称为是“均匀收敛”的拟合过程。一般,我们总是预先规定一个判据来确定到何时结束迭代计算,例如,规定$[\Delta_k / C_k] < 10^{-4}(k = 1, 2, \cdots, m)$时结束计算,认为这样求得的 C_k近似地等于最佳估计值。

但倘若某些参数的初始值选择得不好,离开它们的真值太远,因忽略式 (8.2.3) 中 Δ_k 的高次项而引起的误差很大,以致于经过修正后的参数估算值 C_k不是离真值更近,而是更远了。因而用修正后的估算值 C_k求出的目标函数 S 比用原先的初始值 C_k^0 求出的目标函数更大,而且每迭代一次目标函数就增大一次，这个拟合过程就不是收敛而是发散的,最后只好因失败而停止。在多参数函数拟合时,还可能遇到这样的情况:目标函数在一次迭代中减小,在下一次迭代中又增大,然后又减小,又再增大,一直反复跳跃,也不能收敛。在这样的过程中某些参数的修正值不断地正负变化,甚至有时会出现不合理的参数估算值。例如,有些参数本来应该总是正的,但却因绝对值过大的负的修正值而变成了负的数值。

因此,初始值的选择对于多数非线性函数的拟合是一个关键问题。函数含有的参数越多,其拟合过程对参数的初始值的要求就越高。只有在各个参数的初始值选择得好时才会有均匀收敛的结果。一般可以通过初级拟合或分段拟合来获得较好的初始

值。

还有一个方法是限制修正值 Δ_k 的幅度以避免修正过度而不能收敛。麦夸脱提出了一种方法,这个方法的基本思想是适当考虑 Δ_k 的二次项的影响,将目标函数表达为

$$S \approx \sum_{i=1}^{n}\left[g_i - G_i^0 - \sum_{k=1}^{m} \frac{\partial G_i^0}{\partial C_k}\Delta_k \right]^2 + \lambda \sum_{k=1}^{m} \Delta_k^2 \tag{8.2.11}$$

将 (8.2.11) 式对 $C_k(k = 1,2,\cdots,m)$ 求偏导并将初始值 $C_k^0(k = 1,2,\cdots,m)$ 代入后,得到类似于式 (8.2.8) 的线性方程组

$$\begin{aligned} &a_{11}(1+\lambda)\Delta_1 + a_{12}\Delta_2 + \cdots + a_{1m}\Delta_m = a_{1g} \\ &a_{21}\Delta_1 + a_{22}(1+\lambda)\Delta_2 + \cdots + a_{2m}\Delta_m = a_{2g} \\ &\cdots \qquad\qquad\qquad\qquad \cdots \qquad\qquad \cdots \\ &a_{m1}\Delta_1 + a_{m2}\Delta_2 + \cdots + a_{mm}(1+\lambda)\Delta_m = a_{mg} \end{aligned} \tag{8.2.12}$$

即系数矩阵的主对角线元素从 a_{kk} 变为 $a_{kk}(1+\lambda)$。λ 的数值越大,从这一线性方程组解出的 $\Delta_k(k = 1,2,\cdots,m)$的绝对值就越小,迭代过程中对各个参数的修正幅度就越小。故 λ 也称为“阻尼因子”。具体实施这一方法时,先令 λ 为一个很小的数值,例如,令 $\lambda = 10^{(p-3)}$,一开始令 $p = 0$。如果这样求得的各参数的估计值可使目标函数比上一次迭代过程求得的 S 小,这次迭代过程就算完成;否则,舍弃这次计算结果而令 $p = 1$,重行求解方程组 (8.2.12)。这样一次一次增大 λ 的数值,直至求解得到 Δ_k $(k = 1,2,\cdots,m)$及参数估算值能使目标函数 S 小于上次迭代过程求得的 S 值,才算完成这一次迭代过程。但 λ 的数值也不能无限地一直增大下去,因为过大的 λ 的数值使 $\Delta_k(k = 1,2,\cdots,m)$ 的数值接近于零,收敛过程停滞,而且还会使人产生错觉:由于$[\Delta_k/C_k]$的数值很小,误认为拟合过程已经完成。故一般情况下,λ 的数值不宜超过 10(p 的最高取值为 4)。所以,如果初始值选得不好,麦夸脱方法也不能保证拟合成功,在函数的形式复杂且参数的个数又比较多的情况下尤其如此。

2. 提高最小二乘法拟合精度的方法

拟合结果的精确程度决定于实验数据的精度。“拟合结果的质量永远不会高于测量数据的质量”[46],所以提高测量数据的精度是根本的问题。为了减小“不好的”实验数据的影响,一般还采用下列两种办法:

(1)预先删除“坏”的实验数据

将实验数据绘制成曲线图,可以看到有些数据特别发散,偏离实验曲线特别远,这些实验数据可以删除。有时在删除了几个“坏”的实验数据后,本来不易收敛的拟合过程变得容易获得成功。在一般的实验数据处理中是不允许这种删除“坏”的实验数

据的做法的,而应该重复进行实验以确定这些“坏”的数据究竟是由于实验操作错误或数据记录错误造成的,还是确实反映了某种以前未被发现的客观规律。但在 EIS 的数据处理中允许这样做。这是因为已知 EIS 的实部和虚部都是频率的连续函数,无论在阻抗复平面图上或是在 Bode 图上都应该是光滑的连续曲线;另外也由于 EIS 测量时由于扰动和响应的信号很弱,容易受到外来噪声的影响,出现“坏”的实验数据。

(2)用加权的方法来减小精度低的实验数据对拟合过程的影响

为了减小精度低的实验数据对拟合过程的影响,在目标函数的计算中进行加权,即将式 (8.2.2) 改为

$$S = \sum_{i=1}^{n} W_i (g_i - G_i)^2 \tag{8.2.13}$$

式中,W_i 称为加权因子,它应该具有使精度低的实验数据对 S 的贡献小而精度高的实验数据对 S 的贡献大的作用。如果实验数据 g_i是几次测量的平均值,g_i的方差可以按下式估算:

$$\sigma_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{N_i} (g_i(j) - g_i)^2}{N_i - 1} \tag{8.2.14}$$

式中,N_i为重复测量的次数,$g_i(j)$ 表示第 j 次测量得到的实验数据。σ_i^2的数值越大,重复测量的数据就越分散,g_i 的精度就越低。因此,很自然地使人想到令

$$W_i = \frac{1}{\sigma_i} \tag{8.2.15}$$

但是在许多情况下并不重复测量,因而也就无法求得方差估计值,这就需要另外选用加权因子W_i。一个常用的方法是令

$$W_i = \frac{1}{g_i^2} \tag{8.2.16}$$

我们知道,测量值 g_i 的绝对值 $|g_i|$越大,它同真值G_i之间的偏差的绝对值 $|g_i - G_i|$也就可能越大。当选用式 (8.2.16) 来选择加权因子时,实际上是用相对于测量值的“相对偏差”的平方和作为目标函数:

$$S = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{g_i - G_i}{g_i} \right)^2 \tag{8.2.17}$$

这样做,可以避免因 g_i 的绝对值过大而导致目标函数过大。

除此之外,如果从经验上已知,在自变量 X 为某个数值范围内的测量值的精度

比较低,也可以专门规定在这一范围内选用数值比较小的加权因子。例如,在阻抗测量的情况下,在频率很低的低频区和频率很高的高频区,测量值的精度总是比较低,因而可以在中间频率段,令 $W_i = W_i$,而在频率低于一定数值,例如 0.1 Hz 时,令 $W_i = (f_i)^{1/2} W_i$(f_i 为频率);在频率更低,例如 0.01 Hz 时,令 $W_i = f W_i$。在高频区,当频率高于一定数值,例如 10^3 Hz 时,令 $W_i = W_i / (f_i)^{1/2}$;在频率更高时,例如高于 10^4 Hz 时,令 $W_i = W_i / f_i$。上述低频、高频的频域值只是示例,实际的选择应根据具体情况来定。

8.2.2 阻纳数据的非线性最小二乘法拟合

在进行阻纳测量时,我们得到的测量数据是一个复数:

$$g_i = g_i' + j g_i''$$

当我们确定了阻纳频谱所对应的数学模型或等效电路之后,就可以写出这一模型的阻纳表达式:

$$g_i = g_i'(\omega_i, C_1, C_2, \cdots, C_m) + j g_i''(\omega_i, C_1, C_2, \cdots, C_m) \tag{8.2.18}$$

式中,ω_i, C_1, C_2,…, C_m 为数学物理模型中的参数。令

$$D_i = g_i - G_i = (g_i' - G_i') + j(g_i'' - G_i'') \tag{8.2.19}$$

g_i 和 G_i 在复平面上各代表一个矢量(图 8.2.1),因此 D_i是这两个矢量之差,也是一个矢量,如图 8.2.1 所示。这个矢量的模值,也即它的长度为

$$|D_i| = \sqrt{(g_i' - G')^2 + (g_i'' - G'')^2} \tag{8.2.20}$$

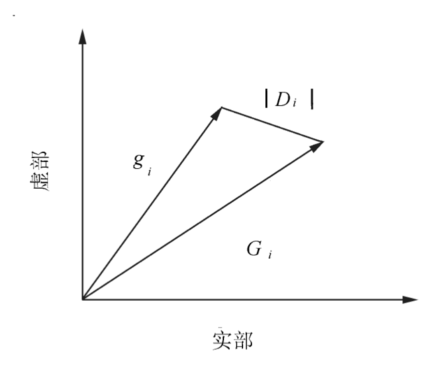


图 8.2.1 D_i的复平面图

在阻纳数据的非线性最小二乘法拟合中,就是以 $\sum W_i D_i^2$作为目标函数,也即,令

$$S = \sum_{i=1}^{n} W_i (g_i' - G_i')^2 + \sum_{i=1}^{n} W_i (g_i'' - G_i'')^2 \tag{8.2.21}$$

式中W_i为加权因子。如果知道在各个角频率 ω_i 下的测量值 g_i的方差估计值 s_i^2,当然可以用它的倒数作为加权因子。在单次测量或没有测定各测量值的方差估计值的情况下,可以用 g_i 的模值的平方的倒数作为加权因子,即

$$W_i = \frac{1}{g_i'^2 + g_i''^2} \tag{8.2.22}$$

此时,实际上是以相对于矢量 g_i 长度的“相对偏差”的平方和作为目标函数 S,即

$$S = \sum_{i=1}^{n} \frac{|D_i|^2}{|g_i|^2} = \sum_{i=1}^{n} \frac{(g_i' - G_i')^2}{g_i'^2 + g_i''^2} + \sum_{i=1}^{n} \frac{(g_i'' - G_i'')^2}{g_i'^2 + g_i''^2} \tag{8.2.23}$$

式 (8.2.23) 与式 (8.2.17) 的意义相同,差别在于式 (8.2.23) 应用于复变量数据拟合,式 (8.2.17) 应用于实变量数据拟合。

W_i 的选择也可像前面所介绍的,进一步采取在不同频率段修改 W_i 的措施以削弱高频区及低频区的测量值对拟合过程的影响。

与一般的非线性函数的最小二乘法拟合一样,阻纳数据拟合是要确定数学物理模型中各参数的数值使式 (8.2.21) 表达的目标函数 S 为最小。为此,用下列线性近似

$$G_i' \approx G_i'^0 + \sum_{l=1}^{m} \frac{\partial G_i'^0}{\partial C_l} \cdot \Delta_l, \quad G_i'' \approx G_i''^0 + \sum_{l=1}^{m} \frac{\partial G_i''^0}{\partial C_l} \cdot \Delta_l$$

来表示 G_i' 与 G_i''。式中,

$$G_i'^0 = G'(\omega_i, C_1^0, C_2^0, \cdots, C_m^0)$$
$$G_i''^0 = G''(\omega_i, C_1^0, C_2^0, \cdots, C_m^0)$$
$$\frac{\partial G_i'^0}{\partial C_l} = \left(\frac{\partial G'}{\partial C_l}\right)_{\omega_i, C_1 = C_1^0, C_2 = C_2^0, \cdots, C_m = C_m^0}$$
$$\frac{\partial G_i''^0}{\partial C_l} = \left(\frac{\partial G''}{\partial C_l}\right)_{\omega_i, C_1 = C_1^0, C_2 = C_2^0, \cdots, C_m = C_m^0}$$
$$\Delta_l = C_l - C_l^0, \qquad l = 1, 2, \cdots, m$$

C_l^0 为各参数的初始值。

将以上各式代入 m 个方程:

$$\frac{\partial S}{\partial C_k} = 0, \quad k = 1, 2, \cdots, m$$

就得到由 m 个线性方程组成的线性方程组:

$$\begin{aligned}
a_{11}\Delta_1 + a_{21}\Delta_2 + \cdots + a_{1m}\Delta_m &= a_{1g} \\
a_{21}\Delta_1 + a_{22}\Delta_2 + \cdots + a_{2m}\Delta_m &= a_{2g} \\
\cdots \qquad \cdots \qquad & \cdots \\
a_{m1}\Delta_1 + a_{m2}\Delta_2 + \cdots + a_{mm}\Delta_m &= a_{mg}
\end{aligned} \tag{8.2.24}$$

线性方程组的各式中的系数为

$$a_{kl} = \sum_{i=1}^{n} W_i \left(\frac{\partial G_i^{'0}}{\partial C_k} \cdot \frac{\partial G_i^{'0}}{\partial C_l} + \frac{\partial G_i^{''0}}{\partial C_k} \cdot \frac{\partial G_i^{''0}}{\partial C_l} \right) \tag{8.2.25}$$

$$a_{kg} = \sum_{i=1}^{n} W_i \left[(g_i^{'} - G_i^{'0}) \frac{\partial G_i^{'0}}{\partial C_k} + (g_i^{''} - G_i^{''0}) \frac{\partial G_i^{''0}}{\partial C_k} \right] \tag{8.2.26}$$

因此,下列关系仍然成立:

$$a_{kl} = a_{lk}$$

为了求线性方程组的系数 a_{kl} 与 a_{kg},需要求出阻纳 G_i 对数学物理模型中各个参数的偏导。原则上说,确定了阻纳频谱的数学物理模型后,就可以写出其阻抗或导纳的精确表达式,当然也就可以求出总的阻抗或导纳对各个参数的偏导。但是这种直接求偏导的方法很难交给计算机执行。一个问题是,即使一个不很复杂的物理模型,它的阻纳表达式也相当复杂,求阻纳对各参数的偏导很繁复。首先要把总的阻纳对各参数的偏导的表达式推导出来,才能将各参数的初始值代入以求出 a_{kl} 与 a_{kg}。推导偏导表达式的工作只能由人来做,然后交给计算机去运算,这是很麻烦的工作。其次,不同的数学物理模型具有不同的表达式,尤其是以等效电路为物理模型时,阻纳表达式的形式会有很大的不同,就要编制不同计算 a_{kl} 与 a_{kg} 的程序,这对于一个普遍适用的阻纳数据解析软件来说,是很难实现的。

解决这一问题的方法是用电路描述码(circuit description code,CDC)来描述等效电路的阻纳及整个电路对电路中各元件的参数的偏导[43,44,46]。在后面章节,我们将对这种方法进行详细的介绍。

计算了总的阻纳对各参数的偏导,就可以解线性方程组 (8.2.24) ,求得 $\Delta_l (l = 1,2,\cdots,m)$了。这样就可以得到新的参数值并进入下一轮的迭代计算。阻纳数据的最小二乘拟合方法除了在计算 a_{kl} 与 a_{kg} 时与实数函数的曲线拟合有所不同外,其他步骤是完全相同的。通过前面介绍过的那些迭代计算,可以得到各个参数的最佳估算值 $C_l (l = 1,2,\cdots,m)$。

为了评估曲线拟合结果的好坏和评估得到的参数估算值 $C_l (l = 1,2,\cdots,m)$的好坏,可以对参数估算值的标准偏差及各参数估算值之间的相关系数进行计算。其计算方法如下:

根据统计分析原理,若令

$$S = \sum_{i=1}^{n} D_i^2 = \sum_{i=1}^{n} (g_i^{'} - G_i^{'})^2 + \sum_{i=1}^{n} (g_i^{''} - G_i^{''})^2 \tag{8.2.27}$$

式中 $G^{'}$ 和 $G^{''}$ 是以最终估算值 $C_1, C_2, \cdots, C_m$ 代入阻纳表达式计算得到的数值,并令

$$\sigma^2 = \frac{S}{n - m} \tag{8.2.28}$$

n 是数据点个数，m 是估定的数学物理模型中的参数个数，令 A 表示一个矩阵

$$A = \frac{1}{\sigma^2}\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial C_1^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial C_1 \partial C_2} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial C_1 \partial C_m} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial C_2 \partial C_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial C_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial C_2 \partial C_m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial^2 S}{\partial C_m \partial C_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial C_m \partial C_2} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial C_m^2} \end{bmatrix} \tag{8.2.29}$$

则这一矩阵的逆矩阵就是所谓相关矩阵：

$$A^{-1} = \begin{bmatrix} Var(C_1) & Cov(C_1, C_2) & \cdots & Cov(C_1, C_m) \\ Cov(C_2, C_1) & Var(C_2) & \cdots & Cov(C_2, C_m) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ Cov(C_m, C_1) & Cov(C_m, C_2) & \cdots & Var(C_m) \end{bmatrix} \tag{8.2.30}$$

矩阵元 $Var(C_k)$ 是 C_k 的方差，$Cov(C_k, C_l)$ 是 C_k 与 C_l 的协方差，由于

$$\sigma_{C_k}^2 = Var(C_k)$$

因此 C_k 的标准偏差为

$$\sigma_{C_k} = \sqrt{Var(C_k)} \tag{8.2.31}$$

另外，由下式可以求得 C_k 与 C_l 的相关系数

$$\gamma_{C_k, C_l} = \frac{Cov(C_k, C_l)}{\sqrt{Var(C_k) \cdot Var(C_l)}} \tag{8.2.32}$$

由于式(8.2.29)的矩阵元需要进行二次偏导计算很麻烦，在实际应用中，可以用下述矩阵近似：

$$A = \frac{1}{\sigma^2}\begin{bmatrix} \mu_{C_1}^2 & \mu_{C_1 C_2} & \cdots & \mu_{C_1 C_m} \\ \mu_{C_2 C_1} & \mu_{C_2}^2 & \cdots & \mu_{C_2 C_m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \mu_{C_m C_1} & \mu_{C_m C_2} & \cdots & \mu_{C_m}^2 \end{bmatrix} \tag{8.2.33}$$

式中

$$\mu_{C_k} = \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial |D_i|}{\partial C_k}\right)^2 \tag{8.2.34}$$

$$\mu_{C_k,C_l} = \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial |D_i|}{\partial C_k}\cdot\frac{\partial |D_l|}{\partial C_l}\right) \tag{8.2.35}$$

而

$$\frac{\partial |D_i|}{\partial C_k} = \frac{(g_i' - G_i')\frac{\partial G_i'}{\partial C_k} + (g_i'' - G_i'')\frac{\partial G_i''}{\partial C_k}}{\sqrt{(g_i' - G_i')^2 + (g_i'' - G_i'')^2}} \tag{8.2.36}$$

8.3 从阻纳数据求等效电路的数据处理方法[46]

8.3.1 电路描述码及其使用规则

在介绍从阻纳数据求等效电路的数据处理方法之前,有必要先对电路描述码及其使用规则进行说明。在第 2、3 章中,我们介绍了电学元件、等效元件,已经用符号 RC、RL 或 RQ 表示了 R 与 C、L 或 Q 串联组成的复合元件,用符号 (RC) 、(RL) 或 (RQ)表示了 R 与 C、L 或 Q 并联组成的复合元件。现在将这种表示方法推广成为描述整个复杂等效电路的方法, 即形成电路描述码 (Circuit Description Code, 简写为 CDC)。规则如下:

(1)凡由等效元件串联组成的复合元件,将这些等效元件的符号并列表示。例如图 8.3.1 中的复合元件,可以用符号 RLC 或 CLR 表示。

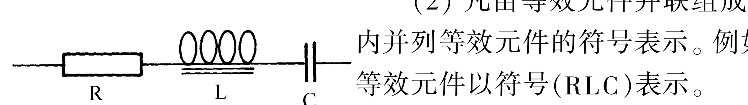


图 8.3.1 RLC 复合元件

(2) 凡由等效元件并联组成的复合元件,用括号内并列等效元件的符号表示。例如图 8.3.2 中的复合等效元件以符号(RLC)表示。

(3)对于复杂的电路,首先将整个电路分解成 2 个或 2 个以上互相串联或互相并联的“盒”,每个盒必须具有可以作为输入和输出端的两个端点。这些盒可以是等效元件、简单的复合元件(即由等效元件简单串联或并联组成的复合元件)、或是既有串联又有并联的复杂电路。对于后者,可以称之为复杂的复合元件。如果是简单的复合元件,就按规则(1)或(2)表示。于是把每个盒,不论其为等效元件、简单的复合元件还是复杂的复合元件,都看作是一个元件,按各盒之间是串联或是并联,用规则(1)或(2)表示。然后用同样的方法来分解复杂的复合元件,逐步分解下去,直至将复杂的复合元件的组成都表示出来为止。图 8.3.3 和图 8.3.4 表示了两个如何写出一个电路 CDC 的例子。

图 8.3.3 是一个由 5 个等效元件构成的等效电路。首先, 我们可以把这个等效电路分解成两个“盒子”串联的电路。一个“盒子”中只有等效元件 R_1,另一个“盒子”是复杂的复合元件 CE-1。因此我们首先可以按规则(1)将这一等效电路表示为

$$R\ CE\text{-}1$$

接着分解 CE-1,它由两个具有 2 个端点的“盒子”并联构成。一个“盒子”中只有等效元件 Q_2,另一个“盒子”是复杂的复合元件 CE-2。故按上述规则(2),CE-1 可以表示为(Q CE-2)。因此整个电路可进一步表示为

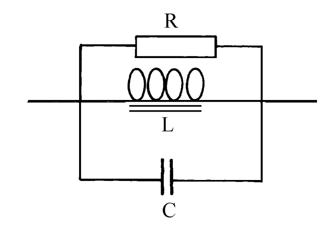


图 8.3.2 (RLC)复合元件

$$R(Q\ CE\text{-}2)$$

然后分解复杂的复合元件 CE-2,它由等效元件 W_3 与复合元件 CE-3 串联构成。按规则(1),这一复合元件应表示成 W CE-3。但如果直接用这一符号表示 CE-2 写入上面的电路符号中,电路符号将成为 R(Q W CE-3),按规则(2),这表示复合元件 CE-2 是由等效元件 Q、等效元件 W 和复合元件 CE-3 并联组成的。这显然与等效电路图不符。为了解决这个问题,将复合元件 CE-2 表示成(Q (W CE-3))。整个等效电路就表示成:

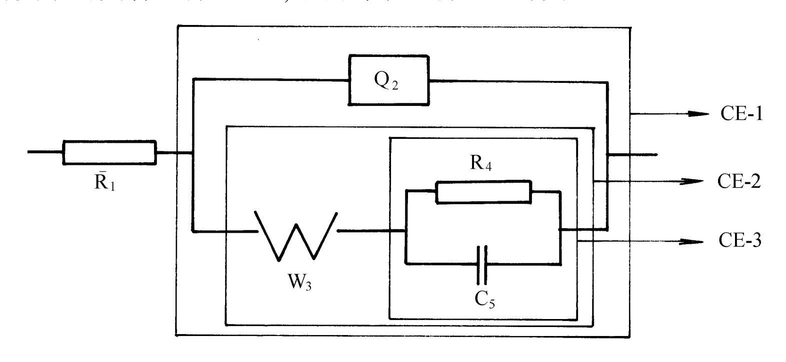


图 8.3.3 CDC 构成方法示例(1)

$$R(Q(W\ CE\text{-}3))$$

剩下的就是将简单的复合元件 CE-3 表示出来。它是由 R_4 与 C_5 并联组成的复合元件,应表示为(RC)。于是图 8.3.3 的电路可以用如下的 CDC 表示

$$R(Q(W(RC)))$$

从这个例子可以看到,第 1 个括号表示等效元件 Q 与第 2 个括号中的复合元件并联,第 2 个括号表示等效元件 W 与第 3 个括号中的复合元件串联,而第 3 个括号又表示这一复合元件是由等效元件 R 与 C 并联组成的。现在我们用“级”表示括号的次序。第 1 级表示第 1 个括号所表示的等效元件,第 2 级表示由第 2 个括号所表示的等效元件,如此类推。由此有了第(4)条规则。

(4)奇数级的括号表示并联组成的复合元件,偶数级的括号则表示串联组成的复

合元件。把 0 算作偶数，这一规则可推广到第 0 级，即没有括号的那一级。例如，图 8.3.3所表示的等效电路，可以看成是一个第 0 级的复合元件。

现在我们来看另一个例子：图 8.3.4 中的等效电路的 CDC。

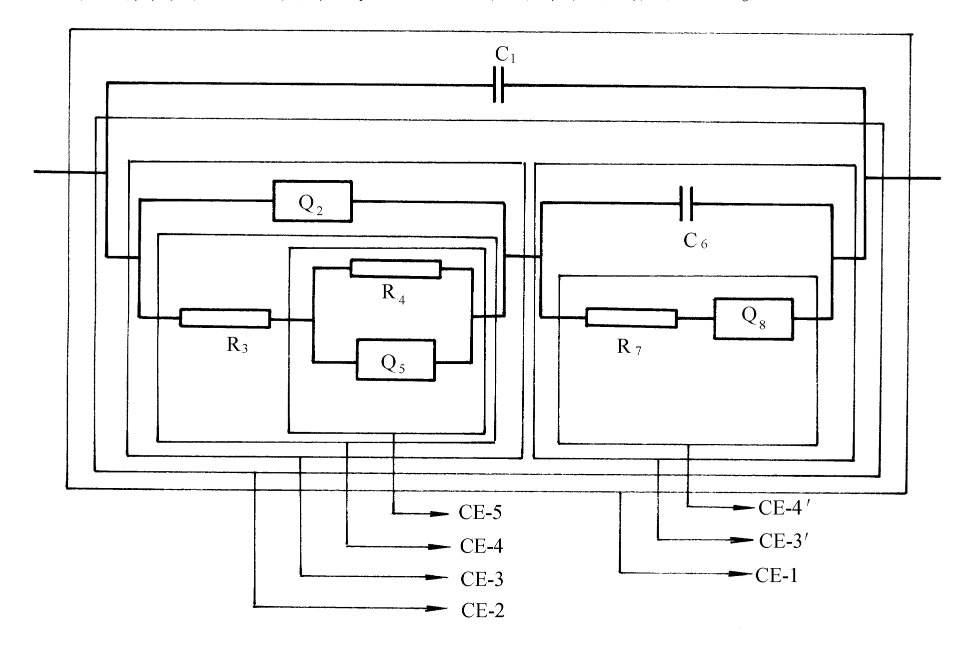


图 8.3.4　CDC 构成方法示例(2)

图 8.3.4 中的等效电路首先可以分解成 C_1 与一个复杂的复合元件并联的电路。这就需要将 C_1 与这个复杂的复合元件放在一个括号中。这个括号是第 1 级的括号，于是整个等效电路可以被看作是一个第 1 级的复合元件，用 CE-1 表示。用 CE-2 表示与 C_1 并联的复合元件。故第 1 步可以将这一等效电路表示为

(C CE-2)

复合元件 CE-2 由两个复合元件串联组成，这两个互相串联的复合元件就属于同一级别：第 3 级，分别以 CE-3 与 CE-3′表示。按规则(4)，它们应放在一个偶数级的括号中，即放在第 2 级的括号中。故等效电路可以进一步表示为

(C(CE-3 CE-3′))

复合元件 CE-3 由等效元件 Q_2和复合元件 CE-4 并联组成，故它可以表示为(Q CE-4)，CE-4 又由 R_3和 CE-5 串联组成，故它们应该在偶数级的括号中。故 CE-3 可以进一步表示成 (Q(R CE-5))。CE-5 乃是由 R_4 和 Q_5 并联组成的简单复合元件，故 CE-3 最终可表示成(Q(R(RQ)))。CE-3′由等效元件 C_6 与复合元件 CE-4′并联组成，应

表示为 (C CE-4′),CE-4′则是由 R_7 和 Q_8串联组成的简单复合元件。因此这一复合元件应由偶数级的括号表示,从而 CE-3′可表示为 (C(RQ))。因此整个等效电路的 CDC 表示为

(C((Q(R(RQ)))(C(RQ))))

因此还可以总结出第(5)条规则:

(5)若在右括号后紧接着有一个左括号与之相邻,则在右括号中的复合元件的级别与后面左括号的复合元件的级别相同。这两个复合元件是并联还是串联,决定于这两个复合元件的 CDC 是放在奇数级还是偶数级的括号中。

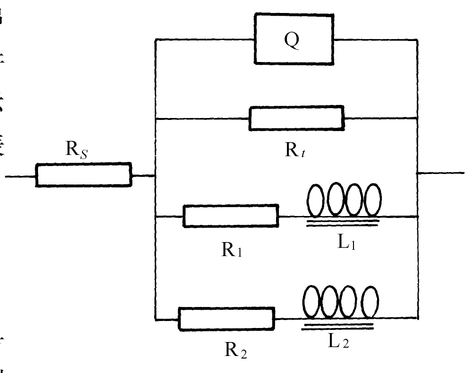


图 8.3.5 R(QR(RL)(RL))的等效电路

掌握了上述规则之后,很容易将一个等效电路用 CDC 表示出来,也很容易根据 CDC 画出相应的等效电路,例如,若给出 CDC:

R(QR(RL)(RL))

就可以画出图 8.3.5 的等效电路。

应该说明,如果等效电路不能逐级分解成具有 2 个端点的“盒子”,如图 8.3.6 中的电路,就不能用 CDC 表示。

8.3.2 利用电路描述码计算电路的阻纳

根据上述 5 条规则,可以写出等效电路的电路描述码(CDC)。利用 CDC,可以很方便地编制一个计算等效电路阻纳的通用程序。不论是如何复杂的电路,只要能用 CDC 表示,就可以应用这个程序计算出整个电路的阻纳。

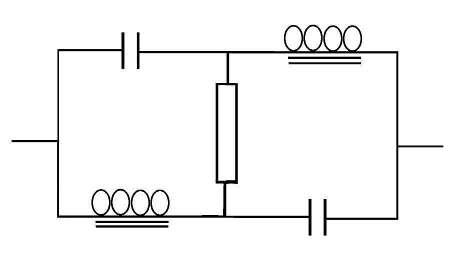


图 8.3.6 不能用 CDC 表示的电路

其出发点是下面三条:

(1)对于由串联组成的复合元件,计算它的阻抗最为方便,只需将互相串联的各组分的阻抗相加:复合元件的阻抗实部是各组分的实部相加;复合元件的阻抗虚部是各组分阻抗的虚部相加。对于由并联组成的复合元件,计算它的导纳最为方便,只需将互相并联的各组份的导纳相加:复合元件的导纳的实部是各组分导纳的实部相加;复合元件的导纳虚部是各组分导纳的虚部相加。

(2)阻抗和导纳之间互相变换的公式可以归纳成式 (8.3.1)

$$G_i^{-1}=\frac{G_i'}{G_i'^2+G_i''^2}-j\frac{G_i''}{G_i'^2+G_i''^2} \tag{8.3.1}$$

式中 G_i 表示第 i 级复合元件的阻纳。对于单个等效元件的阻抗与导纳之间的互相变换也可以利用式(8.3.1),不过将下标 i 更换为相应等效元件的符号。但在编制程序时不必对单个等效元件的阻抗与导纳进行这样的计算,而可在程序中通过定义函数的办法列出单个等效元件的阻抗与导纳。等效元件阻抗与导纳的表达式已在第 2、3 章中给予了介绍,现总结列出于表 8.3.1 中。

表 8.3.1　等效元件的阻抗与导纳的表达式

等效元件	参数	导纳	阻抗
等效电阻	R	$\frac{1}{R}$	R
等效电容	C	$j\omega C$	$-j\frac{1}{\omega C}$
等效电感	L	$-j\frac{1}{\omega L}$	$j\omega L$
CPE	Y_0,n	$Y_0\omega^n\left(\cos\frac{n\pi}{2}+j\sin\frac{n\pi}{2}\right)$	$\frac{1}{Y_0}\omega^{-n}\left(\cos\frac{n\pi}{2}-j\sin\frac{n\pi}{2}\right)$
W	Y_0	$Y_0\left(\frac{\omega}{2}\right)^{\frac{1}{2}}(1+j)$	$\frac{1}{Y_0}(2\omega)^{-\frac{1}{2}}(1-j)$
O	Y_0,B	$Y_0(j\omega)^{\frac{1}{2}}\coth[B(j\omega)^{\frac{1}{2}}]$	$\frac{1}{Y_0}(j\omega)^{-\frac{1}{2}}\tanh[B(j\omega)^{\frac{1}{2}}]$
T	Y_0,B	$Y_0(j\omega)^{\frac{1}{2}}\tanh[B(j\omega)^{\frac{1}{2}}]$	$\frac{1}{Y_0}(j\omega)^{-\frac{1}{2}}\coth[B(j\omega)^{\frac{1}{2}}]$

注:$B=\frac{l}{\sqrt{D}}$

(3)根据前面的介绍,一个等效电路可以逐步分解为不同级别的复合元件,直至简单的复合元件为止。简单的复合元件是由等效元件简单地串联或简单地并联组成的。故最高级数的复合元件应是简单的复合元件,它的阻抗或导纳可直接由等效元件的阻抗或导纳相加得到。另外,从上述 CDC 的规则可知,凡是奇数级的复合元件,是由它的组分并联组成的,计算它的导纳最为方便;凡是偶数级的复合元件,是由它的组分串联组成的,计算它的阻抗最方便。如用 i 表示级别,G_i表示第 i 级复合元件的阻纳,则当 i 为奇数时,G_i 就表示该复合元件的导纳; 当 i 为偶数时,G_i 就表示该级复合元件的阻抗。计算电路的阻纳时, 先从最高级的复合元件算起,也就是先计算电路 CDC 最里面的括号所表示的复合元件的阻纳,这正类似于算术计算中先从最里面的括号算起。逐级阻纳的计算公式是

$$G_{i-1}=G_{i-1}^{*}+G_i^{-1} \tag{8.3.2}$$

式中 G_{i-1}^{*}是在第 $i-1$ 级复合元件中与第 i 级复合元件并联(当 $i-1$ 为奇数时)或串联(当 $i-1$ 为偶数时)的组分的导纳或阻抗, 若这些组分都是等效元件, 则 G_{i-1}^{*}就是

这些等效元件的导纳($i-1$为奇数)或阻抗($i-1$为偶数)之和。若这些组分中还包括另一个第 i 级的复合元件,可以用 $G_{i'}$ 代表它的阻纳,则在 G_{i-1}^{*} 中还应包括 $G_{i'}^{-1}$ 这一项。总之,每计算下一级复合元件的阻纳,上一级复合元件的阻纳就按式 (8.3.2) 计算一次。所以式 (8.3.1)和式 (8.3.2) 总是反复应用的。如此逐级计算,直到计算到最后级为止。若等效电路的 CDC 最低级为 1 级,例如图 8.3.4 的等效电路,计算出来的是整个电路的导纳。如要得到整个电路的阻抗,还需由式 (8.3.1) 计算一次。形式上,可以用式 (8.3.2) 计算 G_0,但令 $G_0^{*}=0$,如整个电路的最低级为 0,也即它的 CDC 并不是以括号开始,则计算出来的是整个电路的阻抗。应用式 (8.3.1) 可以求出它的导纳来。

因此,复合元件的级别标志 i 具有双重的作用:一个作用是它作为逐级计算的指针。当给计算程序输入一个 CDC 时,程序首先按左括号的次序查出最高级的级数,令 i 等于这最高级的级数,求出 G_i,然后指针减 1,计算 G_{i-1}。计算的范围至与这一左括号对应的右括号为止。如右括号后面紧接着有左括号,表示有同级复合元件存在,需要按同样方法将这一同级复合元件的阻纳计算出来,指针才下移一位。复合元件级别标志 i 的另一个作用是由它的奇偶数确定 G_i 应为导纳还是阻抗。

根据 CDC 的计算规则,可以计算等效电路的阻纳。下面举例说明。

例 1　计算图 8.3.3 中等效电路的阻抗

图 8.3.3 上的等效电路的 CDC 是:R(Q(W(RC)))。现在我们把具体的等效元件标号写出来,并在左括号下面标明等效元件的级别。

$$\begin{matrix} R_1(Q_2(W_3(R_4C_5))) \\ 1\quad 2\quad 3 \end{matrix}$$

计算从最高级开始。最高级为 3 级,是奇数,应计算其导纳

$$G_3=\frac{1}{R_4}+j\omega C_5$$

再接着计算第 2 级复合元件的阻抗

$$G_2=Z_{W_3}+G_3^{-1}$$

然后计算第 1 级复合元件的导纳

$$G_1=Y_{Q_2}+G_2^{-1}$$

最后计算第 0 级亦即整个电路的阻抗

$$Z=R_1+G_1^{-1}$$

例 2　计算图 8.3.4 中等效电路的阻抗

图 8.3.4 上的等效电路的 CDC 是

(C((Q(R(RQ)))(C(RQ))))

将具体的等效元件标号写在元件的下标并在左括号下标明复合元件的级别，可写成

$$(C_1((Q_2(R_3(R_4Q_5)))(C_6(R_7Q_8))))$$

1　23　4　5　　　　3′　4′

最高级为第 5 级，是奇数级。应计算复合元件的导纳

$$G_5 = \frac{1}{R_4} + Y_{Q5}$$

然后计算第 4 级复合元件的阻抗

$$G_4 = R_3 + G_5^{-1}$$

再计算第 3 级复合元件的导纳

$$G_3 = Y_{Q2} + G_4^{-1}$$

当计算完这一级复合元件的阻纳时，发现相应于这一级的右括号后紧接着有左括号，表示有另一个第 3 级的复合元件。应计算这一复合元件的阻纳。在这一复合元件中，最高级别的复合元件为第 4 级，是偶数级，应计算其阻抗

$$G_{4'} = R_7 + Z_{Q5}$$

再计算下一级的导纳

$$G_{3'} = j\omega C_6 + G_{4'}^{-1}$$

然后计算第 2 级复合元件的阻抗

$$G_2 = G_3^{-1} + G_{3'}^{-1}$$

再计算第 1 级亦即整个电路的导纳

$$G_1 = j\omega C_2 + G_2^{-1}$$

整个电路的阻抗为

$$G_0 = G_1^{-1}$$

例 3　计算图 8.3.5 中等效电路的阻抗

图 8.3.5 中的等效电路的 CDC 是

$$R_s(QR_t(R_1L_1)(R_2L_2))$$
$$1 \quad\quad 2 \quad\quad 2'$$

最高级为 2 级,有两个第 2 级的复合元件,先分别计算这二个偶数级复合元件的阻抗

$$G_2 = R_1 + j\omega L_1$$
$$G_{2'} = R_2 + j\omega L_2$$

然后计算第 1 级复合元件的导纳

$$G_1 = Y_Q + \frac{1}{R_t} + G_2^{-1} + G_{2'}^{-1}$$

然后计算第 0 级,即整个电路的阻抗

$$Z = G_0 = R_s + G_1^{-1}$$

了解了 CDC 的使用规则以及利用 CDC 计算电路阻纳的计算方法之后,就可以编制一个普遍适应的程序对电路的阻纳进行计算。从 8.2 节的介绍中可知,在用非线性最小二乘法对阻抗数据进行曲线拟合时,不但要计算电路的阻纳,而且还要计算阻纳 G 对电路中各元件的参数的偏导值。我们知道,根据电路的表达式,可以推导出偏导的表达式,且求得偏导值。但那样做很繁复,也不能编制出一个普遍适用的数据处理软件。利用 CDC 则可以较简便地计算整个电路对电路中各元件的参数的偏导。下面就对此方法进行介绍。

由式(8.3.2)可知,出现在第 $i-1$ 级的复合元件中的等效元件的阻纳 G^*_{i-1}不会出现在更高级别的第 i 级复合元件中,故只有级别等于和低于第 $i-1$ 级的复合元件的阻纳对这一元件的参数有偏导,所以无须求第 i 级和更高级复合元件对这一等效元件参数的偏导;而反之,如果这一等效元件包括在第 i 级复合元件中,则所有比 i 级低的级别的复合元件的阻纳都需要对这一元件的参数求偏导。但由式(8.3.2)可以看出,若第 i 级的复合元件中包含有等效元件的参数 C_k,则第 $i-1$ 级复合元件的阻纳对 C_k 的偏导只同 G_{i-1}项有关,而同 G^*_{i-1}项无关,因为 G^*_{i-1}不包含 C_k。由于

$$G_i^{-1} = \frac{G_i'}{G_i'^2 + G_i''^2} - j\frac{G_i''}{G_i'^2 + G_i''^2}$$

等式右方第 1 项包含在 G'_{i-1}中,第 2 项包含在 G''_{i-1}中,故有

$$\frac{\partial G'_{i-1}}{\partial C_k} = \frac{\partial\left(\dfrac{G_i'}{G_i'^2 + G_i''^2}\right)}{\partial C_k} = \frac{G_i''^2 - G_i'^2}{(G_i'^2 + G_i''^2)^2} \cdot \frac{\partial G_i'}{\partial C_k} - \frac{2G_i'G_i''}{(G_i'^2 + G_i''^2)^2} \cdot \frac{\partial G_i''}{\partial C_k} \tag{8.3.3}$$

$$\frac{\partial G''_{i-1}}{\partial C_k}=\frac{\partial\left(\frac{-G''_i}{(G'^2_i+G''^2_i)^2}\right)}{\partial C_k}=\frac{G''^2_i-G'^2_i}{(G'^2_i+G''^2_i)^2}\cdot\frac{\partial G''_i}{\partial C_k}+\frac{2G'_iG''_i}{(G'^2_i+G''^2_i)^2}\cdot\frac{\partial G'_i}{\partial C_k} \quad (8.3.4)$$

具体计算过程如下:先由等效电路的 CDC 查到该等效元件包括在最高为哪一级的复合元件中,记这一级别为 i,根据 i 的奇偶性分别从表 8.3.2 或表 8.3.3 中查得该等效元件的导纳(i 为奇数)或阻抗(i 为偶数),对该元件参数的导数代入式(8.3.3)和式(8.3.4),计算第 $i-1$ 级阻纳的实部和虚部对这一元件参数的偏导。至于在这两式中要用到的 G_i, G'_i, G''_i及($G'^2_i+G''^2_i$)等,可以根据用 CDC 计算复合元件阻纳的规则进行计算。i 作为逐级计算的指针,一直反复用这两个式子计算到 $i-1=0$,就得到整个电路的阻抗的实部与虚部对该元件参数的偏导。若 CDC 以一个括号开始,在计算到 $i-1=1$ 时,就得到了整个电路的导纳的实部与虚部对该元件参数的偏导,仍需应用式(8.3.3) 和 式(8.3.4)一次,使 $i-1=0$。

根据这样的原理,利用表 8.3.2 和表 8.3.3 可以编制出一个计算任何可以用 CDC 表示的等效电路的阻纳对它所包含各元件参数的偏导的统一程序。

表 8.3.2 等效元件的导纳对其参数的偏导

等效元件	参数 C	$\frac{\partial Y'}{\partial C}$	$\frac{\partial Y''}{\partial C}$
等效电阻	$C=R$	$-\frac{1}{R^2}$	0
等效电容	$C=C$	0	ω
等效电感	$C=L$	0	$\frac{1}{\omega L^2}$
CPE	$C=Y_0$	$\omega^n\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)$	$\omega^n\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)$
	$C=n$	$Y_0\omega^n\left[\frac{1}{\omega}\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)-\frac{\pi}{2}\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)\right]$	$Y_0\omega^n\left[\frac{1}{\omega}\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)+\frac{\pi}{2}\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)\right]$
W	$C=Y_0$	$\left(\frac{\omega}{2}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\left(\frac{\omega}{2}\right)^{\frac{1}{2}}$
O	$C=Y_0$	$\left(\frac{\omega}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{\sinh(z)+\sin(z)}{\cosh(z)-\cos(z)}$	$\left(\frac{\omega}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{\sinh(z)-\sin(z)}{\cosh(z)-\cos(z)}$
	$C=B$	$-2\omega Y_0\frac{\sinh(z)\cdot\sin(z)}{[\cosh(z)-\cos(z)]^2}$	$2\omega Y_0\frac{1-\cosh(z)\cdot\cos(z)}{[\cosh(z)-\cos(z)]^2}$
T	$C=Y_0$	$\left(\frac{\omega}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{\sinh(z)-\sin(z)}{\cosh(z)+\cos(z)}$	$\left(\frac{\omega}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{\sinh(z)+\sin(z)}{\cosh(z)+\cos(z)}$
	$C=B$	$2\omega Y_0\frac{\sinh(z)\cdot\sin(z)}{[\cosh(z)+\cos(z)]^2}$	$2\omega Y_0\frac{1+\cosh(z)\cdot\cos(z)}{[\cosh(z)+\cos(z)]^2}$

根据等效电路的 CDC 计算电路的阻纳以及电路阻纳的实部、虚部对电路的元件参数的偏导,还要有两个条件:一是要确定等效电路;二是要有参数值。在阻纳数据的

最小二乘法拟合处理中,就必须根据测得的阻纳频谱来确定其所对应的等效电路,并给出电路中各元件的参数初始值。本节所介绍的从阻纳数据求等效电路的数据处理方法,则是不必预先确定等效电路,而是通过对阻纳谱的解析,逐级确定等效电路中包含的等效元件及其参数并最终确定等效电路的结构。

表 8.3.3　等效元件的阻抗对其参数的偏导

等效元件	参数 C	$\frac{\partial Z'}{\partial C}$	$\frac{\partial Z''}{\partial C}$
等效电阻	R	1	0
等效电容	C	0	$\frac{1}{\omega C^2}$
等效电感	L	0	ω
CPE	$C=Y_0$	$-Y_0^{-2}\omega^{-n}\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)$	$Y_0^{-2}\omega^{-n}\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)$
	$C=n$	$-\frac{\omega^{-n}}{Y_0}\left[n\omega^{-1}\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)+\frac{\pi}{2}\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)\right]$	$\frac{\omega^{-n}}{Y_0}\left[n\omega^{-1}\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)-\frac{\pi}{2}\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)\right]$
W	$C=Y_0$	$-Y_0^{-2}(2\omega)^{-\frac{1}{2}}$	$Y_0^{-2}(2\omega)^{-\frac{1}{2}}$
O	$C=Y_0$	$-Y_0^{-2}(2\omega)^{-\frac{1}{2}}\frac{\sinh(z)+\sin(z)}{\cosh(z)+\cos(z)}$	$Y_0^{-2}(2\omega)^{-\frac{1}{2}}\frac{\sinh(z)-\sin(z)}{\cosh(z)+\cos(z)}$
	$C=B$	$\frac{2}{Y_0}\frac{1+\cosh(z)\cdot\cos(z)}{[\cosh(z)+\cos(z)]^2}$	$-\frac{2}{Y_0}\frac{\sinh(z)\cdot\sin(z)}{[\cosh(z)+\cos(z)]^2}$
T	$C=Y_0$	$-Y_0^{-2}(2\omega)^{-\frac{1}{2}}\frac{\sinh(z)-\sin(z)}{\cosh(z)-\cos(z)}$	$Y_0^{-2}(2\omega)^{-\frac{1}{2}}\frac{\sinh(z)+\sin(z)}{\cosh(z)-\cos(z)}$
	$C=B$	$\frac{2}{Y_0}\frac{1-\cosh(z)\cdot\cos(z)}{[\cosh(z)-\cos(z)]^2}$	$\frac{2}{Y_0}\frac{\sinh(z)\cdot\sin(z)}{[\cosh(z)-\cos(z)]^2}$

由前面的叙述知道,若以等效电路作为阻纳频谱的物理模型,则整个电路的阻纳数据的拟合必需知道电路的 CDC。因为如果不知道电路的 CDC,就不知道电路阻纳 G 的表达式,也无法知道电路中包含哪些等效元件和电路的结构,因而也无法计算电路阻纳对各元件参数的偏导。

但是,对应于复杂阻纳频谱的等效电路总是可以分成几个部分。阻纳频谱可以由于等效元件或复合元件对频响敏感的频率范围不同,在不同的频率段反映出不同等效元件或复合元件的特征,也可以由于等效元件或复合元件所取的参数值不同而在不同频率段反映出这些元件在取值不同时的特征。因此,可以通过初级拟合,即直线拟合和圆拟合,以及分段部分拟合的方法来确定该段曲线所对应的那部分电路以及有关参数。本节所介绍的从阻抗数据求等效电路的方法就是在初级拟合以及分段部分拟合的基础上进行的。在用该法建立对应于一个阻纳频谱的等效电路的 CDC 的过程中,还包含了逐个减去等效元件的步骤,故这个方法可称之为阻纳频谱的解析。

若将一个等效电路逐级分解下去,最后会得到最简单的复合元件。最简单的复合

元件一般总是由两个等效元件串联或并联组成。在电化学阻抗谱的等效电路中,组成简单复合元件的串联或并联的等效元件之一,一般总是一个等效电阻。此外,采取分段拟合时,电化学阻抗谱的高频端频谱的等效电路部分往往可以简化为 R(RQ) 或 (RQ) 型式,而在等效电路中有等效元件 W、O 或 T 的情况下,它们一般总是主要影响低频端的阻纳响应特性。从第 1、第 2 及第 6 章知道,凡是 RC、RL 和 RQ 型的复合元件的频响曲线在阻抗平面上都表现为一条直线,而在导纳平面则是表现为一个半圆或一段圆弧。由于当等效元件 Q 的参数 $n=0.5$ 时,它就成为等效元件 W, 因此复合元件 RW 的情况也是这样。等效元件 T 的频率响应特性在很低的频率下与一个 RC 复合元件相当,在阻抗平面上表现为一条接近于垂直的直线,而在导纳平面上表现为一段属于一个半圆的圆弧。另外,凡是 (RC)、(RL) 和 (RQ) 因而也包括 (RW) 型的复合元件的频响曲线,在导纳平面图上呈直线而在阻抗平面上呈现为半圆或一段圆弧。而等效元件 O 的频响特性在很低频率下与一个 (RC) 复合元件相当,在导纳平面上表现为一条接近于垂直的直线而在阻抗平面上表现为一段属于一个半圆的圆弧。还应该指出:无论等效元件 T 还是等效元件 O,在较高频率下的频响特性均接近于等效元件 W,后者的频响曲线无论在阻抗平面或导纳平面在理论上都表现为辐角为 $\pi/4$ 的斜线。

当这些等效元件或简单的复合元件与等效电路的其他部分组合在一起时,整个电路的频率响应曲线(阻纳曲线)是各部分频率响应叠合在一起的结果,一般情况下不会出现某一简单复合元件或等效元件的完整的频响曲线,但仍会在一些较窄的频率范围内呈现一小段圆弧或一小段直线。通过对这些直线与圆弧的拟合,可以确定相应的等效元件或复合元件的参数。故直线拟合与圆拟合是阻纳数据解析的基础。

一般而言,只需二点就可以确定一条直线,三点就可以确定一个圆。但对于直线拟合来说,仅由二个实验点估算出直线方程中的两个参数时随机误差很大。选不同的点,可以得到数值差别比较显著的估算结果。为了消除随机误差的影响,可以多选几个显然属于一条直线的实验点,由最小二乘法算出直线方程中的两个参数。这一方法的原理在一般的统计分析书中都有介绍,大家都已比较熟悉,这里只把计算公式写出来而不介绍其推导过程:

$$G'' = \frac{n\sum_{i=1}^{n} g'_i g''_i - \left(\sum_{i=n}^{n} g'_i\right)\left(\sum_{i=1}^{n} g''_i\right)}{n\sum_{i=1}^{n} g'^2_i - \left(\sum_{i=1}^{n} g'_i\right)^2} G' + \frac{\left(\sum_{i=1}^{n} g'^2_i\right)\left(\sum_{i=1}^{n} g''_i\right) - \left(\sum_{i=1}^{n} g'_i g''_i\right)\left(\sum_{i=1}^{n} g'_i\right)}{n\sum_{i=1}^{n} g'^2_i - \left(\sum_{i=1}^{n} g'_i\right)^2} \tag{8.3.5}$$

式中,n 是选来用以计算的数据点的个数,g'_i,g''_i 分别是阻纳数据的实部与虚部。应用式 (8.3.5) 时需要注意的是,选实验点时,要选比较有把握属于一条直线的实验点,

不要把由于受到等效电路中其他部分影响而已偏离了直线的实验点选进去。从式(8.3.5)可以看出,用直线拟合可以求得直线的斜率 a,即直线与实轴夹角的正切,以及直线的截距 b。在由等效电阻 R 与 CPE 元件 Q 串联组成的简单复合元件时,从其阻抗平面中直线的截距 b 可求出电阻 R 的大小,从下式可以求得等效元件 Q 的参数 n:

$$n=\frac{2}{\pi}\cdot\arctan(a) \tag{8.3.6}$$

式中 a 为直线的斜率,即式(8.3.5)中的 G' 的系数项。等效元件 Q 的另一个参数 Y_0 可从以下方法求得:从 RQ 的阻抗中扣除 R 后,有

$$Z=\frac{1}{Y_0}\omega^{-n}\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)-\frac{1}{Y_0}\omega^{-n}\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)$$

故有

$$|Z|^2=\left(\frac{\omega^{-n}}{Y_0}\right)^2$$

两边取对数并经整理后得

$$\log|Z|=-\log Y_0-n\log\omega$$

因此,等效元件 Q 在 Bode 图中的 $\log|Z|$ - $\log\omega$ 响应曲线为一条斜率为 $-n$ 的直线。对这条直线进行最小二乘法拟合,即可较准确地求得 Y_0 以及 n。

圆的拟合需要选择 3 个实验数据点。若设这三个实验数据点为 $[g_1', g_1'']$,$[g_2', g_2'']$ 以及 $[g_3', g_3'']$,那么圆的方程可表示为

$$\begin{vmatrix} G'^2+G''^2 & G' & G'' & 1 \\ g_1'^2+g_1''^2 & g_1' & g_1'' & 1 \\ g_2'^2+g_2''^2 & g_2' & g_2'' & 1 \\ g_3'^2+g_3''^2 & g_3' & g_3'' & 1 \end{vmatrix}=0 \tag{8.3.7}$$

若这个圆的圆心坐标为 $[G'(0), G''(0)]$,则它们的数值可分别由下两式求出

$$G'(0)=\frac{1}{2}\cdot\frac{\begin{vmatrix} g_1'^2+g_1''^2-(g_2'^2+g_2''^2) & g_1''-g_2'' \\ g_1'^2+g_1''^2-(g_3'^2+g_3''^2) & g_1''-g_3'' \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} g_1'-g_2' & g_1''-g_2'' \\ g_1'-g_3' & g_1''-g_3'' \end{vmatrix}} \tag{8.3.8}$$

$$G''(0)=\frac{1}{2}\cdot\frac{\begin{vmatrix} g_1'-g_2' & g_1'^2+g_1''^2-(g_2'^2+g_2''^2) \\ g_1'-g_3' & g_1'^2+g_1''^2-(g_3'^2+g_3''^2) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} g_1'-g_2' & g_1''-g_2'' \\ g_1'-g_3' & g_1''-g_3'' \end{vmatrix}} \tag{8.3.9}$$

若 $G''(0)=0$,则复合元件中等效元件之一是等效电容 C(数据点在第 1 象限)或等效电感 L(数据点在第 4 象限)。若圆心的坐标落在第 4 象限(当 G 为导纳时,$G''(0)<0$;当 G 为阻抗时,$G''(0)>0$),则复合元件中包含等效元件 Q。

若圆弧通过原点,则只要选择两个实验点即可,第三个实验点为原点(0,0)。此时,只要令式 (8.3.7) 至 (8.3.9)中 $g_3'=0$,$g_3''=0$ 即可。

不通过原点的圆拟合,主要用于阻抗平面上复合元件 R (RC) 或 R (RQ) 的拟合。若令第 1 个等效电阻值为 R_1,第 2 个等效电阻值为 R_2,则令式(8.3.7)中的 $G''=0$,得到 G' 的二次方程。这个方程有两个解:$G'(1)$ 和 $G'(2)$。若 $G'(1)<G'(2)$,则 $R_1=G'(1)$,$R_2=G'(2)-G'(1)$。

复合元件(RQ)在阻抗平面上是通过原点的圆弧,复合元件 RC 在导纳平面上是通过原点的圆弧。在圆弧通过原点时,令 $G''=0$,可以得到一个 G' 的非零解 $G'(2)$。此时在阻抗平面上 $G'(2)$ 就是(RQ)中 R 的估定值,在导纳平面上 $G'(2)$ 就是 RQ 中 $1/R$ 的估定值。无论是估定了 R(RQ) 中 R_2 的数值或是(RQ)中 R 的数值或是 RQ 中 $1/R$ 的数值,都可以依据 $G''(0)$(圆心的纵坐标)的数值计算 n 的数值:在导纳平面上,即在 RQ 复合元件的情况下,按公式

$$n=\frac{2}{\pi}\cdot\operatorname{arcctg}[-2RG''(0)] \tag{8.3.10}$$

在阻抗平面上,即在(RQ)复合元件的情况下,按公式

$$n=\frac{2}{\pi}\cdot\operatorname{arcctg}\left[\frac{2G''(0)}{R}\right] \tag{8.3.11}$$

计算得到 n 的数值以后,如果是 RQ 复合元件在导纳平面上,可将 $g_i'(i=1$ 或 $2)$ 及与之相应的 ω_i 代入式(2.3.19),求得 Y_0 的估定值。如果是 RC 在导纳平面上($n=1$),将 $g_i''(i=1$ 或 $2)$ 代入式(1.3.17)中的 Y'' 并同时以相应的 ω_i 代入,即可求得 C 的估算值。如果在导纳平面上,数据点的轨迹是第 4 象限中的半圆,则复合元件为 RL。L 的数值可由 g_i'',或 g_2'' 及与之相应的 ω_1 或 ω_2 代入式(1.3.36)求得。

如果所拟合的圆弧是复合元件(RQ)在阻抗平面上的频响曲线,则按式(8.3.11)求得 n 的数值后,将 n,R,g_1'' 或 g_2'' 及与之相应的 ω_1 或 ω_2 代入式 (2.3.28) 或式(2.3.29)求出 Y_0 的估算值。如果是(RC)则利用式 (1.3.25)和式(1.3.26)求出 C 的估算

值。如果是(RL)复合元件,则利用式(1.3.41)或式(1.3.42)求出 L 的估算值。

仅由3个实验点来计算圆方程式中的3个参数,当然难免受到随机误差的影响。那么是否需要像直线拟合时那样多选几个实验点来进行圆拟合呢?这却没有必要。因为多点的圆拟合也是一种非线性最小二乘法拟合,与其进行圆的多点拟合,不如直接进行这一复合元件频响曲线的分段部分拟合。在实际工作中,还可以选择不同的实验点组重复进行几次圆拟合,而选择其中认为比较好的一组数据的拟合结果作为分段拟合的初始值用,此外,对于R(RQ)型复合元件,若 R_1 通过圆拟合得到较好的估计值,则在阻抗平面上将实验数据减去 R_1 后,就成为(RQ)型复合元件,变换到导纳平面上,(RQ)型复合元件的频响曲线也是一条直线,可以用多点直线拟合。RQ型复合元件的频响曲线在阻抗平面上是条直线,其直线拟合方法已经在前面介绍过了,因此没有必要进行多点圆拟合。

在直线拟合与圆拟合的基础上,就可以开始进行对阻纳频谱的解析过程。解析过程一般可以从阻纳谱的高频一端开始。由于串联的组分(等效元件或复合元件)的阻抗相加,故在阻抗平面上减去一个等效元件或复合元件的频率响应以后,留下的是同它相串联的其他组分的频率响应。这留下的组分如为复合元件,应该是由更高级别组分并联构成的电路,故可到导纳平面上减去并联的元件或简单复合元件。在阻抗平面上减去一个组分后,再变换到导纳平面上去减掉一个组分时,就相应地产生一个奇数级的括号。同样,当在导纳平面一减去一个组分后再变换到阻抗平面上减去一个组分,就相应地产生一个偶数级的括号。当然,每减去一个组分后,阻抗平面或导纳平面上就会有一些数据成为“废点”。这是因为这些数据点是同时受到减去的组分和剩下的组分的影响,当减去一个组分后,尤其是在减去的组分产生误差的情况下,这些数据点就会“失真”而成为“废点”。为了不影响下一步的判断(应该怎样减和减去什么),要把这些“废点”去掉。要判断哪些是“废点”并不困难。它们要么是紧靠因减去一个组分而消失的数据点的频率区,要么本身就是由于减去一个组分时实验误差而留下来的数据点。这些“废点”都表现异常,或是杂乱分布,或是进入不应该进入的数据区,例如,本来数据都是在第1象限的,减去一个组分后有些数据点却进入了第4象限。减去组分的元件参数由直线拟合、圆拟合或分段拟合得到的参数值给出。这样一直解析到阻纳平面上只剩下一堆杂乱分布的“废点”为止。完成了解析过程,也就得到了一套CDC。对此CDC,可以根据经验和判断加以修改。如果判断得到的CDC无误,就可以进行整个阻纳数据的拟合。因为在解析过程中已用初级拟合或分段拟合得到了各等效元件参数的初始值,整体的非线性最小二乘法拟合就可以应用这些初始值。

例如,通过对高频端阻抗平面上三点圆拟合,得到复合元件 $R_1(Q_2R_3)$ 的初始值。如果我们在阻抗平面上减去 R_1,这时的CDC可以写为

$$R?$$

这里“?”表示为剩下的同 R_1 串联的部分。进一步可变换至导纳平面上利用直线拟合修正 Q_2 的参数与 R_3 的估算值。若修正后仍回到阻抗平面,减去复合元件(Q_2R_3),这时的 CDC 可表示为

$$R(RQ)?$$

意为剩下的是同 R(QR) 串联的组分。但倘若减去 R_1 后变换到导纳平面,经过直线拟合修正后在导纳平面上减去 Q_2,此时的 CDC 是

$$R(Q(R?))$$

因为经过这一变换(从导纳平面变至阻抗平面)后减去一个组分 R_3,就产生了一个偶数级的括号,意为与 Q_2 并联的是一个第 2 级复合元件,它由 R_3 与其他组分串联组成。至于其他组分是什么,就须在消除“废点”后根据判断和直线拟合或圆拟合来确定,如此类推。

能否建立正确的 CDC 是本节所介绍的阻纳数据解析方法的关键问题。在建立正确的 CDC 且得到较好的等效元件参数的初始值的基础上,可以成功地进行阻纳数据的非线性最小二乘法拟合,得到好的数据处理结果。Boukamp 发展了用这种方法处理阻纳数据的软件[46]。

8.4 依据已知等效电路模型的数据处理方法[34,47,48]

在用 EIS 方法研究一些常见的电极系统时,由于对这些系统的阻纳频谱已有大量深入的研究,故一般可根据经验及阻纳频谱的大致特征确定其所对应的等效电路模型。这种情况下,我们就不必用上一节中介绍的方法先建立阻纳频谱的 CDC,然后再对阻纳频谱进行解析,而只需根据选定的等效电路模型对阻纳频谱数据进行处理即可。本节要介绍的,就是依据已知等效电路模型对阻纳频谱进行数据处理的方法。

我们已经知道,一个复杂的阻纳频谱对应着一个复杂的等效电路,即复杂的复合元件,它由若干个简单的复合元件组成,其阻纳频谱在不同的频率段逐个反映出这些简单的复合元件或等效元件的特性。当我们根据整个阻纳频谱的特性确定了其所对应的等效电路模型之后,也就确定了等效电路中包含的简单复合元件及等效元件。如果在不同的频率范围选取阻纳数据,并用直线拟合或圆拟合来处理这些数据,那么就可解析出各不同频率段所对应的那些简单复合元件中的等效元件的参数值。因此,依据已知等效电路模型的数据处理方法的基本思路是:根据经验与阻纳频谱特征,确定阻纳频谱对应的等效电路,确定等效电路中所包含的简单复合元件,确定这些简单复合元件显示其特征的频率范围;在各频率范围内选取阻纳数据,通过直线拟合或圆拟合求取各复合元件中等效元件的参数值,并进一步以这些参数值为初始值,用非线性

拟合的最小二乘法的曲线拟合方法对阻纳频谱进行处理。

为了消除各等效元件之间的互相影响,在阻纳数据的处理中仍可以用解析法,逐个减去已求得参数值的那些等效元件。由于已预先选定了等效电路,故逐个求解与减扣的步骤也就确定了。在用 EIS 方法研究涂层覆盖的电极系统时,根据我们所研究过的不同涂层体系的阻抗谱特性以及涂层的结构、性能,提出了 7 种不同的等效电路作为其物理模型,并依照上述的思路编制了阻抗数据处理软件 Coat1。下面以 Coat1 为例来介绍依据已知等效电路模型的数据处理方法[47]。

图 8.4.1 是一个阻抗谱复平面图,从图中可以看到一个具有两个容抗弧的阻抗谱,可能对应于两种不同的等效电路模型。若我们定义与高频端圆弧有关的元件为 R_s, Q_1, R_1,与低频端圆弧有关的元件为 R_2, Q_2,则可将这两种等效电路的阻抗表达式分别表示如下

$$Z = R_s + \frac{1}{Q_1 + \frac{1}{R_1}} + \frac{1}{Q_2 + \frac{1}{R_2}} \tag{8.4.1}$$

$$Z = R_s + \frac{1}{Q_1 + \frac{1}{R_1 + \frac{1}{Q_2 + \frac{1}{R_2}}}} \tag{8.4.2}$$

很明显,在确定一个具有两个容抗弧的阻抗谱所对应的等效电路时,只可能在上述两个模型中去选,但究竟选哪一个,则只有依据经验及电极系统的具体情况而定。

确定了阻抗谱所对应的模型之后,接下来就是选取数据点进行分段拟合,对于具有两个圆弧的阻抗谱,两段数据点一次选取完成。由于圆弧的拟合至少需要 3 个数据点,故每段数据点都在 3 个以上,一般在 10 点左右,这样可以提高拟合的精度。这些数据点应该在有明显圆弧特征的范围选取,两段数据点之间要分开,不能有两个圆弧之间的同时属于两个复合元件频响的数据点。图 8.4.1 中的那些黑点就是已选取的准备用来分段拟合的数据点。

数据点选定后, Coat1 就开始进行拟合, 在两段圆弧可分开的情况下,式(8.4.1)与(8.4.2) 都可在高频端近似地简化为

$$Z = R_s + \frac{1}{Q_1 + \frac{1}{R_1}} \tag{8.4.3}$$

因此,拟合从高频端圆弧开始,通过高频端圆弧的拟合可求解 R_s, R_1 以及 Q_1 的两个参数 Y_{01} 与 n_1。

若在高频端的圆弧上选取了 N_1 个数据点,并设该段圆弧的圆心为 (X_0, Y_0),半

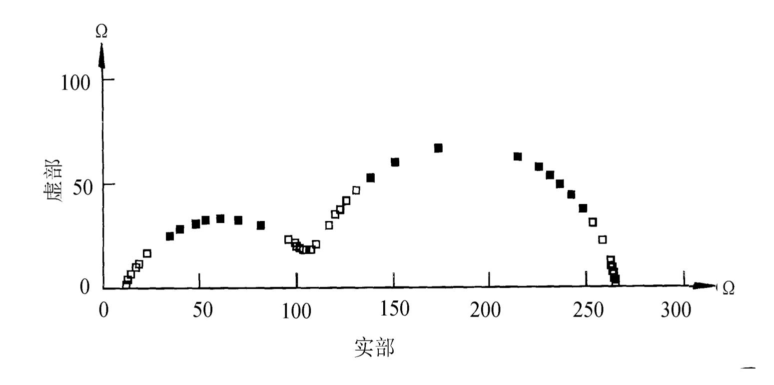


图 8.4.1　选取数据点进行分段拟合

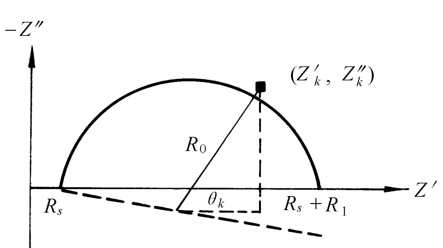


图 8.4.2　N_1 个数据点的圆弧拟合

径为 R_0，第 k 个选取点为 (Z_k', Z_k'')，如图 8.4.2，那么，这 N_1 个实验点对拟合圆弧的方差和为

$$V = X_k^2 + Y_k^2 \tag{8.4.4}$$

式中

$$X_k = Z_k' - X_0 - \frac{R_0(Z_k' - X_0)}{\sqrt{(Z_k' - X_0)^2 + (Z_k'' - Y_0)^2}} \tag{8.4.5}$$

$$Y_k = Z_k'' - Y_0 - \frac{R_0(Z_k'' - Y_0)}{\sqrt{(Z_k' - X_0)^2 + (Z_k'' - Y_0)^2}} \tag{8.4.6}$$

根据最小二乘原理，可以得到一个 x_0，y_0及 r_0的线性方程组

$$\begin{aligned} N_1 x_0 + a_0 r_0 &= b_0 \\ N_1 y_0 + a_1 r_0 &= b_1 \\ N_1 r_0 + a_0 x_0 + a_1 y_0 &= b_2 \end{aligned} \tag{8.4.7}$$

式中

$$a_0 = \sum_{k=1}^{N_1} \frac{Z_k' - X_0}{\sqrt{(Z_k' - X_0)^2 + (Z_k'' - Y_0)^2}} \qquad b_0 = \sum_{k=1}^{N_1} Z_k'$$

$$a_1 = \sum_{k=1}^{N_1} \frac{Z_k'' - Y_0}{\sqrt{(Z_k' - X_0)^2 + (Z_k'' - Y_0)^2}} \qquad b_1 = \sum_{k=1}^{N_1} Z_k''$$

$$b_2 = \sum_{k=1}^{N_1} \frac{Z'_k(Z'_k - X_0)}{\sqrt{(Z'_k - X_0)^2 + (Z''_k - Y_0)^2}} + \sum_{k=1}^{N_1} \frac{Z''_k(Z''_k - Y_0)}{\sqrt{(Z'_k - X_0)^2 + (Z''_k - Y_0)^2}}$$

上述诸式中,x_0, y_0, r_0 为待求参数,X_0, Y_0, R_0则为迭代计算的初始值,初始值先可用 3 点法来确定,迭代计算到$[(r_0 - R_0)/r_0] < 10^{-4}$结束。这样,可求得 x_0, y_0与 r_0, 然后通过下列各式求 R_s, R_1 及 n_1:

$$R_1 = 2\sqrt{(r_0^2 - y_0^2)} \tag{8.4.8}$$

$$R_s = x_0 - \frac{R_1}{2} \tag{8.4.9}$$

$$n_1 = 1 - \frac{2}{\pi} \cdot \operatorname{arctg}\left(-\frac{2y_0}{R_1}\right) \tag{8.4.10}$$

从式(8.4.3)中,扣除 R_s与 R_1 的影响,可得到

$$Y = \frac{1}{Z} = Y_{01}\omega^{n_1}\cos\left(\frac{n_1\pi}{2}\right) + jY_{01}\omega^{n_1}\sin\left(\frac{n_1\pi}{2}\right)$$

故有

$$|Y|^2 = (Y_{01}\omega^{n_1})^2$$

两边取对数后得

$$\log|Y| = \log Y_{01} + n_1\log\omega \tag{8.4.11}$$

用直线拟合对 N_1 个扣除 R_s及 R_1 影响的数据点,用式 (8.4.11) 处理后求出 $\log Y_{01}$,从而得到 Y_{01}。

得到高频端圆弧的拟合结果之后,就可以进行低频区的圆弧的拟合。一般说来,与高频端圆弧有关的那些元件对低频区的圆弧影响不大,但为了更好地进行低频圆弧的拟合,应采用解析法将 R_s,R_1 与 Q_1 的影响扣除,扣除的方法与所选取的模型有关。

若选取式 (8.4.1) 为阻抗谱的模型,可先将求得的 R_s, R_1 与 Q_1 的参数值代入式 (8.4.3)来计算在低频圆弧上所取的 N_2个点的阻抗值,然后从 N_2 个实测阻抗数据中直接减去它,将经过扣除的数据对下列进行拟合处理:

$$Z = \frac{1}{Q_2 + \frac{1}{R_2}} \tag{8.4.12}$$

这时的数据处理同对(RQ)复合元件的阻抗谱的数据处理一样,用上一节中介绍过的方法,即可求得 R_2 及 Y_{02}, n_2等有关参数。

若选取式(8.4.2)为阻抗谱的模型,则先在阻抗平面上扣除 R_s,变换到导纳平面后再扣除 Q_1 的导纳,再变换到阻抗平面减去 R_1,然后变换到导纳平面后再用处理(RQ)复合元件的方法求取 R_2及 Y_{02}, n_2。应该注意到,(RQ)复合元件的处理中采取的是直线拟合的方法。只要 N_2 个数据点是在阻抗平面中的低频圆弧上选取的,那这 N_2 个数据点在导纳平面上就是一条直线。对于直线拟合,数据点的个数在 10 左右是合适的。

Coat1 程序中对应于不同的模型,设置了不同的减扣步骤,模型选定之后,Coat1 就会自动依次减去已求得的各元件的影响,故不论模型中包含有多少元件, 阻抗谱的解析都是一次完成的。Coat1 中的模型最多由 7 个元件组成,选取数据点时最多可分 3 段。数据段应选取在阻抗平面中的圆弧或直线上。数据点的选择一般在阻抗复平面上进行,应该在圆弧或直线上选择数据点。在两个相邻的圆弧或相邻的圆弧与直线不是很明显分开的情况下,选择数据点时要分开一些,避免在两者的重叠部分选择。为了提高拟合精度, Coat1 中设置了数据删除指令,可在选取数据点时将明显不属于圆弧或直线上的数据点删除。

从上述介绍中不难想到,在用这种方法处理数据时,拟合模型及数据点的选择将影响阻抗谱的解析结果。因此,在实际操作中可以多选择几个模型或多选择几次拟合数据点,然后从解析结果来比较。一般说来,如果解析结果很差,说明模型或数据点选择得不够合理,可以重新选择。在解析结果不是很差的情况下,也可以考虑以解析结果作为初始值用非线性拟合的最小二乘法进行曲线拟合,有些因数据点选择不够合理而产生的结果偏差,可以在非线性拟合中得到克服,用了最小二乘非线性拟合方法后,在一般情况下会提高拟合的精度,使方差减小。但若非线性拟合的最小二乘法处理时不能收敛,就应该另选模型了。

可以看出,这种依据已知等效电路的数据处理方法操作起来比较简便。当我们对某一电极系统进行深入、系统的 EIS 研究时,应该采用这种数据处理方法,并自行编制数据处理软件,其原理是不难掌握的:先确定 EIS 的等效电路模型,写出 CDC,编制圆弧及直线拟合的程序块,且根据 CDC 编制减扣等程序,实现阻抗谱的解析。若加入阻抗谱图的显示、数据点选择、删除等功能并加入非线性最小二乘(NLLS)拟合子程序,就可编成一个可操作的数据处理软件了。

8.5 依据数学模型的数据处理方法[49]

上节介绍的依据已知等效电路模型的数据处理方法可对一些常见的阻抗谱类型进行数据处理。由于不必从阻抗数据求解等效电路,故操作起来比较简便。但是,阻抗谱与等效电路之间并不存在一一对应的关系。上节中提到的两个时间常数的阻抗谱就可与两种等效电路对应,这就给等效电路的求解以及等效电路模型的选定都带

来了困难。

在电极系统的非法拉第阻抗仅来自电极系统双电层电容的情况下,整个电极系统的阻抗可以由式(3.1.1)来表示:

$$Z = R_s + \frac{1}{j\omega C_{dl} + Y_F}$$

式中,Y_F 为电极系统的法拉第导纳,C_{dl}为双电层电容,R_s 为溶液电阻。在第 3 章中,我们已经推导了法拉第阻抗的一般数学表达式,且从第 4 章了解到,任何一个电极系统的法拉第阻纳谱与这个一般数学表达式的某一组参数值有着惟一对应关系。对于上一节中介绍的两个时间常数的阻抗谱,则其法拉第导纳的表达式为式(3.2.4)的形式

$$Y_F^0 = \frac{1}{R_t} + \frac{B}{a + j\omega}$$

只要将式(3.2.4)代入式(3.1.1)就可得到这种阻抗谱所对应的数学模型。用这个数学模型进行数据处理可得到 R_s,C_{dl},R_t,B ,a 等参数的参数值。这组参数值与给定的阻抗谱有惟一对应的关系。

我们已经知道,在电极系统的非法拉第阻纳仅为电双层电容,且该系统的电极过程不受传质过程影响的情况下,该系统电化学阻抗谱中包含的时间常数个数与影响电极系统表面反应的状态变量个数有关。若影响电极反应的状态变量只有电极电位一个,则其 EIS 谱图只含有一个时间常数;若影响电极反应的除了电极电位之外还有另一个状态变量,则其 EIS 谱图中就包含两个时间常数。因此,在这种情况下,很容易根据阻抗谱所包含的时间常数个数来确定其所对应的数学模型。

另外,已经证明,在电极过程受到传质过程影响的情况下,电极过程总的法拉第阻抗 Z_F 为电极的表面反应的法拉第阻抗 Z_F^0 和电极过程的传质过程的法拉第阻抗 Z_d 之和[式(6.1.8)]。Z_F^0 及 Z_d 在各种不同情况下的具体表达式也已在第 3 章和第 6 章中介绍过了。平面电极的半无限扩散阻抗在除 E 外没有其他状态变量 X 的情况下,就是文献中所说的 Warburg 阻抗,我们这里用 Warburg 阻抗泛指平面电极的半无限扩散阻抗。此外,在平面电极的情况下,还有有限层扩散阻抗和阻挡层扩散阻抗。后两者在阻抗平面上的频响特征比较复杂,在一段频率范围内为倾斜的直线,在另一段频率范围内为圆弧或转向垂直线。从理论上讲,Z_d 可以是多个传质过程的扩散过程阻抗之总和。但是在大多数情况下,大部分电极过程中的传质过程往往只涉及一种反应粒子,其 Warburg 阻抗的频响特性一般也可以用恒相位角元件 CPE 来表示,只不过 n 的数值接近于 1/2。故在大多数情况下,若阻抗谱中包含有 Warburg 阻抗的贡献,则其在阻抗平面上的频响曲线的低频端会出现一条直线。在这种情况下,就可以选择含有半无限扩散的 Z_d的数学模型来进行数据处理,且此时 Z_d 可以用一个 CPE

元件来表示。Z_F^0 的具体表达式仍可根据阻抗谱中含有的时间常数个数来确定。在 Z_F^0 的表达式(8.5.1)中,K 的数值等于时间常数的个数减 1。

$$Z_F^0 = \frac{1}{Y_F^0} = \frac{1}{\frac{1}{R_t} + \sum_{i=1}^{K} \frac{B_i}{a_i + j\omega}} \tag{8.5.1}$$

我们编制的 IMPD1 是一个依据数学模型来处理阻抗数据的软件,这个软件中包含有 5 种类型的模型,即

(1)电极过程含有一个时间常数(状态变量仅为电极电位);

(2)电极过程含有两个时间常数(除电极电位之外,另有一个状态变量);

(3)电极过程含有三个时间常数(除电极电位之外,另有两个状态变量);

(4)电极过程含有一个时间常数及受一种粒子的传质过程影响;

(5)电极过程含有两个时间常数并受传质过程的影响。

从第 4 章对于法拉第阻纳表达式与等效电路的关系的讨论中可以知道,以上这 5 种类型实际上包含了 20 多个等效电路。在大多数情况下,若电极系统的非法拉第阻抗仅为电双层电容,用这 5 个模型就足以处理实测到的电化学阻抗谱。经数据处理可以求得数学模型中参数的数值。这些参数具有明确的物理意义,一个 EIS 谱又与一组参数值有着惟一对应的关系。这样就可以从 EIS 测量中得到准确有用的电极过程动力学的信息。这些都是依据数学模型的数据处理方法的优点。而且这种方法在实际处理中操作简单,在确定阻抗谱所对应的数学模型之后,便可以阻抗平面中的圆弧或直线上选取相应的数据点进行处理,求得参数的初始值后,再求取参数的最佳估算值。图 8.5.1 是一个通过理论计算得到的阻抗谱复平面图。图中可以观察到一个具有两段圆弧及一条直线的阻抗频响曲线。下面以这个阻抗谱为例,说明 IMPD1 软件进行数据处理的基本思路。

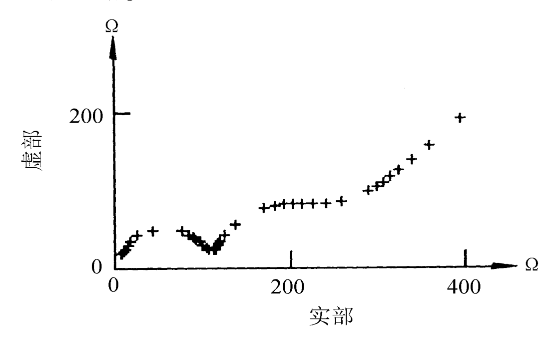


图 8.5.1　具有两个时间常数且受扩散过程影响的电极过程的阻抗复平面图(理论计算曲线)

从图 8.5.1 中的阻抗频响曲线在高频与中间频率表现为两个连续的半圆。很容易看出这是一个具有两个时间常数的阻抗谱;从低频端出现直线,又可判断阻抗谱中具有 Warburg 阻抗成分。因此,可以选用上述第(5)个模型来处理这个阻抗谱,这个模型的数学表达式为

$$Z = R_s + \cfrac{1}{Q_{dl} + \cfrac{1}{\cfrac{1}{\cfrac{1}{R_t} + \cfrac{B}{a + j\omega}} + Q_W}} \tag{8.5.2}$$

为了使式(8.5.2)适用范围更广,式中用恒相角元件参数 Q_{dl}来表示电双层电容项,参数 Q_W 表示 Warburg 阻抗项,其他各项参数的意义同前面定义过的一样。

在选定了式(8.5.2)为阻抗谱所对应的模型之后,就是用分段拟合的方法来得到式中各参数的初始值。对于模型(5),我们需要在 3 个频率段分别选取数据点。这些数据点分别在两个半圆及一条直线上分别选取。

很明显,式(8.5.2)在高频端可以近似为

$$Z = R_s + \cfrac{1}{Q_{dl} + \cfrac{1}{R_t}} \tag{8.5.3}$$

因此,通过对高频半圆的拟合,可以求得 R_s,R_t,Q_{dl}等有关元件的参数值。同样,通过对第 2 个半圆的拟合,可以求得 R_t,B 和 a 这三个参数的参数值,而通过直线拟合则可求解与 Q_W 有关的两个参数。为了提高计算精度,IMPD1 软件可以自动扣除已求解的各元件的影响。在选取数据点之后,软件自动进行阻纳数据的解析,一次将解析结果全部给出。图 8.5.2 是软件 IMPD1 在对图 8.5.1 中的阻抗谱进行解析处理后给出的拟合结果图。

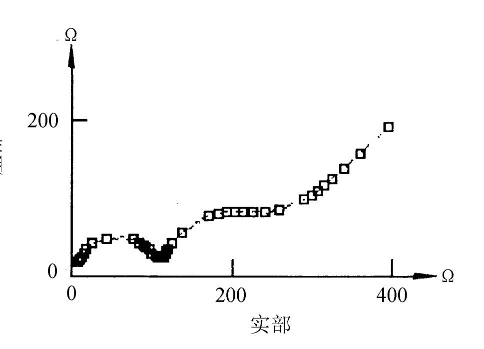


图 8.5.2　阻抗数据的解析结果

从图 8.5.2 中可以看出,解析结果与原阻抗谱曲线大致吻合,但从解析得到的参数值看,与理论计算时所用的参数值还有差别,说明得到的并非最佳结果。IMPD1 软件中还设有进行 NLLS 拟合的程序,将解析结果作为初始值输入 NLLS 子程序中进行非线性最小二乘法拟合,经过迭代计算后可以得到与真值很接近的最佳估算值。只要模型选择正确,得到的解析结果落在收敛区内,最小二乘法的迭代计算是可以很快收敛的,最后可以给出较好的拟合结果。为了保证拟合成功,IMPD1 软件中还设置了

删除“坏”数据点的功能,可从阻抗谱图上将那些明显偏离直线或圆弧的数据点删除。用数学模型方法处理阻抗数据后,可从拟合结果直接得到电极过程动力学的信息。从时间常数的个数,可知电极过程中包含的反应步骤有几个。并可从 B 与 a 求得时间常数 τ 的参数值,求得反映进行某一反应步骤难易程度的电化学反应电导 g 的数值。从求得的 B 的数值的正负可判断某一状态变量影响电极反应时的作用方向是否与电极电位的影响方向相同,这就避免了使用等效电路方法在处理感抗弧时引入的“电感”元件,合理地说明了“感抗”弧所带来的信息。数学模型方法处理阻抗数据时,确定阻抗谱所对应的数学模型要比确定一个等效电路容易得多,一个阻抗谱又与一个模型的某一组参数值有惟一对应的关系。因此,只要所选取的模型能够很好地与所处理阻抗谱数据拟合,那么这个模型的选择就是正确的。反之,在阻抗谱测量数据可靠的情况下,若所选取的模型不能很好地与阻抗数据拟合,则说明所选取的模型不当,应该重新选取模型进行拟合。

第 9 章　电化学阻抗谱在腐蚀科学中的应用

随着阻抗测量技术的发展,电化学阻抗谱测量的应用日益广泛。为适应这种发展趋势,自 1989 年开始,每三年举行一届国际电化学阻抗谱学术会议。在第一届国际学术会议上共有论文 150 篇,其中同腐蚀与防护有关的就超过了 50 篇。可见腐蚀科学是电化学阻抗谱获得应用的一个重要领域。本章介绍电化学阻抗谱在腐蚀科学中应用的一些重要方面。

9.1　测量极化电阻和界面电容

9.1.1　测量极化电阻

在以电极电位 E 为纵轴、以电流密度 I 为横轴的稳态极化曲线上,相应于某一电位 E 下的斜率,$(\mathrm{d}E/\mathrm{d}I)_E$,称为该电位下的极化电阻。这在电化学阻抗中,就相当于在电位 E 下测得的阻抗谱频率为 0 时的法拉第阻抗,故如用 R_p 表示极化电阻,Z_F 代表法拉第阻抗,则存在式(4.1.2)所表示的关系

$$R_p = (Z_F)_{\omega=0}$$

对于腐蚀金属电极,典型的情况是阳极反应和阴极反应都遵循 Tafel 规律:

$$I_a = I_{0,a}\exp\left(\frac{E - E_{e,a}}{\beta_a}\right) \tag{9.1.1}$$

$$|I_c| = I_{0,c}\exp\left(\frac{E_{e,c} - E}{\beta_c}\right) \tag{9.1.2}$$

式中 I_a是腐蚀过程的阳极反应的电流密度,$|I_c|$是腐蚀过程的阴极反应的电流密度的绝对值,$I_{0,a}$和 $I_{0,c}$分别是这两个电极反应的交换电流密度,$E_{e,a}$和 $E_{e,c}$分别是这两个电极反应的平衡电位,而 β_a和 β_c则是这两个反应的自然对数塔菲尔(Tafel)斜率。在腐蚀电位下,即 $E = E_{corr}$时,

$$I_a = |I_c| = I_{corr} \tag{9.1.3}$$

式中 I_{corr}是腐蚀电流密度。从式(9.1.1)至式(9.1.3)可以导出:

$$I = I_{corr}\left[\exp\left(\frac{E - E_{corr}}{\beta_a}\right) - \exp\left(-\frac{E - E_{corr}}{\beta_c}\right)\right] \tag{9.1.4}$$

式(9.1.4)是理想状况下(阳极反应和阴极反应都遵循 Tafel 规律)的腐蚀金属电极的极化曲线方程式。Stern 和 Geary[50]将式(9.1.4)围绕腐蚀电位 E_{corr} 按 Taylor 级数展开,并只取线性项而忽略高次项,得到

$$(R_p)E_{corr} = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{1}{I_{corr}} \cdot \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \tag{9.1.5}$$

为简单起见,以后用 R_p 表示 $(R_p)E_{corr}$。由于对于给定的腐蚀体系,β_a 和 β_c 是常数,故对于给定的腐蚀体系,上式可以写成

$$R_p = \frac{K}{I_{corr}} \tag{9.1.6}$$

对于给定的腐蚀体系 K 也是一个常数。根据式(9.1.5),一定的腐蚀体系在腐蚀电位下的极化电阻 R_p 与腐蚀电流密度 I_{corr} 成反比。利用这个关系,可以通过测量腐蚀电位下的极化电阻来估计被测体系中金属腐蚀电流密度的大小。式 (9.1.5) 是针对理想的情况,即腐蚀过程具有一个阳极反应和一个阴极反应,且这两个电极反应都遵循 Tafel 规律的情况导出来的。但作者曾证明[20],只要使得金属材料破坏的阳极反应是惟一的阳极反应,此外没有其他的与腐蚀无关的阳极反应存在,那就不管腐蚀过程的阴极反应有几个,也不管阳极反应和阴极反应是否遵循 Tafel 规律,在腐蚀电位下的极化电阻 R_p 和腐蚀电流密度 I_{corr} 之间总是存在式(9.1.6)的关系的。式(9.1.6)中系数 K 的普遍表达式应为

$$K = \frac{1}{\left(\frac{\partial \ln Ia}{\partial E}\right)E_{corr} - \left(\frac{\partial \ln |Ic|}{\partial E}\right)E_{corr}} \tag{9.1.7}$$

实际上,绝大部分的腐蚀体系中的阳极反应只是金属被氧化成金属的离子或形成金属的氧化物、氢氧化合物或金属盐的反应,而没有其他阳极反应,因此式(9.1.6)对于绝大部分的电化学腐蚀过程都是适用的。虽然严格说来,腐蚀电位下的 R_p 应该是极化曲线上在 E_{corr} 那一点的斜率,但在实际测量中一般都是使腐蚀金属电极极化一个很小的数值 ΔE ($\Delta E = E - E_{corr}$),同时测量这一极化值下的极化电流密度 I,由它们的比值求出极化电阻 R_p 的近似值。

$$R_p \approx \frac{\Delta E}{I} \tag{9.1.8}$$

当然 ΔE 的数值愈小,近似得愈好。但 ΔE 的数值也不能太小,否则腐蚀电位在测量过程中漂移所引起的误差太大。在一般测量中 ΔE 为几个毫伏。在这种用直流方法测定极化电阻的方法中,引起误差的一个重要因素是溶液电阻。令参比电极与被测的腐蚀金属电极之间的溶液电阻为 R_s,R_s 是相当于被测电极的面积为单位值时的电阻

值,故其单位为 $\Omega \cdot cm^2$。在这情况下用上述直流方法测得的表观极化电阻值 R_p'实际为

$$R_p' = R_p + R_s$$

由此引起的腐蚀电流密度估算值的相对误差为

$$Er = -\frac{R_s}{R_p + R_s} \qquad (9.1.9)$$

可见,由于在极化电阻的测定值中,包含了溶液电阻,由此估算得到的腐蚀电流密度值总是偏低的,而且 R_s的数值愈大,相对误差的绝对值也就愈大。

在电化学阻抗谱上,在频率 $\omega \to \infty$ 时的阻抗实部即为 R_s,而在 $\omega \to 0$ 时的阻抗实部则为 $R_p + R_s$。因此若对于腐蚀金属电极进行电化学阻抗谱的测量,就可以同时测得极化电阻 R_p和溶液电阻 R_s的数值,这样测得的极化电阻值不受溶液电阻的影响。

9.1.2 测量界面电容

在金属和溶液之间存在一个界面电容。界面电容的大小同金属的表面状态和溶液成分等因素有关,在一定的体系中,界面电容的变化反映了腐蚀金属表面状态的变化。例如,洁净的汞表面可以代表理想光滑的金属表面。如果溶液中没有特性吸附离子存在,由吸附在汞电极表面的水分子所组成的电双层的电容值约为 20 $\mu F \cdot cm^{-2}$左右。但是一般固体金属电极的电双层电容的测量值要大得多,例如铁电极在硫酸溶液中的界面电容的测量值一般为 40~ 100 $\mu F \cdot cm^{-2}$。这是因为固体金属电极表面有一定的粗糙度,实际的表面积要比表观的表面积大得多。另一方面,如果在金属表面有其他物质吸附而使得一部分或大部分吸附在金属表面上的 H_2O 分子为其取代时,由于 H_2O 分子的介电常数的数值远比其他物质的介电常数大,界面电容的数值就会显著降低。

在腐蚀金属电极表面形成固体腐蚀产物时,有两种相反的情况:一种情况是在金属表面形成致密的钝化膜。这相当于在金属与溶液之间插入一个新相,即钝化膜相。钝化膜中有“空间电荷层”,两种符号相反的电荷相对地集中在空间电荷层的两侧。这个空间电荷层的阻抗行为也相当于一个电容,但是它的电容值要比溶液一侧的双电层的电容值小得多,一般约为几个 $\mu F \cdot cm^{-2}$。在这种情况下,从金属到溶液之间的界面电容由钝化膜中的空间电荷层的电容和溶液一侧的电双层的电容串联组成。由于空间电荷层的电容值比电双层电容值小得多,所以由它们串联组成的总的界面电容值也要比正常的界面电容值显著地小。另一种情况是,在电极表面上生成疏松多孔的含水固体腐蚀产物,有的腐蚀产物甚至是凝絮状的。这时的电极表面相当于多孔电极的表面,界面电容值异常地大,可以达到几百至一千以上 $\mu F \cdot cm^{-2}$。

所以根据具体情况之不同,通过对电极表面电容的测量,可以研究腐蚀金属电极表面状态的变化,包括金属表面在腐蚀过程中粗糙度的变化,缓蚀剂的吸附情况,钝化膜的形成与破坏,以及表面固体腐蚀产物的形成等等。

9.2 研究涂层与涂层的破坏过程

随着阻抗测量仪器的发展及交流阻抗方法在电化学研究中的应用,在 20 世纪 80 年代,国际上开始用交流阻抗方法来研究涂层与涂层的破坏过程[23,47,51-72]。由于用交流阻抗方法可以在很宽的频率范围对涂层体系进行测量,因而可以在不同的频率段分别得到涂层电容、微孔电阻以及涂层下基底腐蚀反应电阻、双电层电容等与涂层性能及涂层破坏过程有关的信息。同时,由于交流阻抗方法采用小振幅的正弦波扰动信号,对涂层体系进行测量时,不会使涂层体系在测量中发生大的改变,故可以对其进行反复多次的测量,适用于研究涂层破坏的动力学过程。电化学阻抗谱方法也因此成为研究涂层性能与涂层破坏过程的一种主要的电化学方法,并在 80 年代末 90 年代初成为国际腐蚀电化学界的一个热点。1992 年在美国加州召开的第二届 EIS 国际学术会议上,有 1/3 的论文与用 EIS 研究涂层有关。在美国,用 EIS 方法评价涂层性能已有 ASTM 标准[62]。

涂层是防止金属腐蚀的一种主要的防护手段。涂层的种类也很多,每种涂层的防护机制也是各不相同的。因此,在用电化学阻抗谱方法来研究涂层与涂层的破坏过程时,需要建立不同的模型来分别处理各种不同的涂层体系。由于有机涂层是最主要的涂层体系,用 EIS 研究有机涂层的工作也比较多,故我们在这里主要介绍用电化学阻抗谱对有机涂层及其破坏过程的研究。由于有机涂层品种繁多,其防护机制与破坏过程也各不相同,因此,即使对于有机涂层的 EIS 研究,也要建立多种物理模型。

涂层体系实际上是涂层覆盖的金属电极系统,由于在金属电极上覆盖了一层涂层,故涂层体系的电化学行为乃至对涂层体系的电化学测量方法都有其特殊性。下面,我们从涂层体系的电化学阻抗谱的测量方法开始,对如何用 EIS 来研究涂层与涂层的破坏过程进行较详细的介绍。

9.2.1 研究涂层性能的 EIS 实验方法

在用电化学阻抗谱方法研究涂层性能时,一般将为涂层所覆盖的金属电极样品浸泡于 3.5% 的氯化钠溶液中。阻抗测试采用特制的电解池,如图 9.2.1 所示。

阻抗测量可在室温敞开条件下进行,测量的频率范围为 10^5~ 10^{-2} Hz。在有些情况下低频可至 10^{-3} Hz。测量信号为幅值 20 mV 的正弦波。这个幅值比一般 EIS 测量所用的幅值要高,这是因为有机覆盖层可以看成是一个线性元件,故涂层覆盖的金属电极的线性响应区要比裸露的金属电极要宽。幅值高一些也可避免或减小因腐蚀

电位漂移而对测量所带来的误差,也可以提高测量的信噪比。采用微机控制的阻抗测量仪器,测量数据可用微机储存,以供分析。由于有涂层覆盖的电极往往是一个高阻抗体系,测量中,高频部分的阻抗与低频部分的阻抗可以相差好几个数量级,因此阻抗测量中流经电解池输入仪器的电流也会有几个数量级的差别。故对涂层体系的阻抗测量中要改变取样电阻而使电流量程保持一个合理的范围。在现有的阻抗测量系统中,有些可以自动调节电流量程,有些却需要手动或分步设置取样电阻。

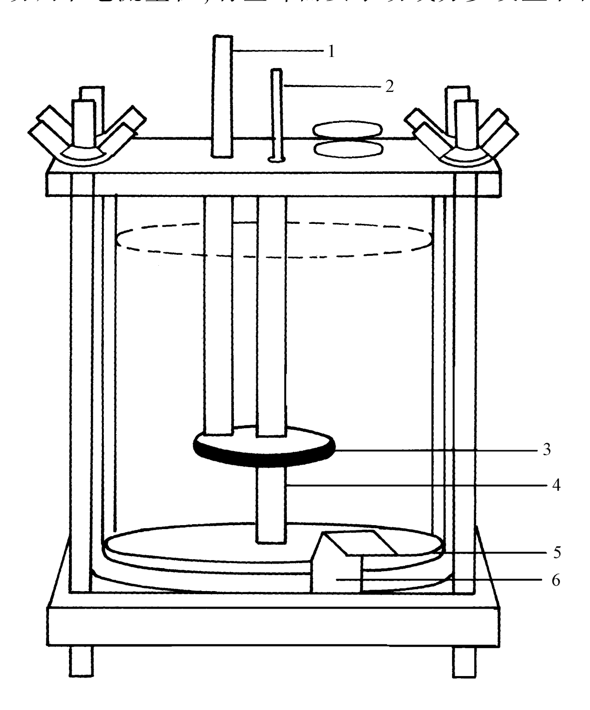


图 9.2.1 阻抗评价涂层所用电解池

1—辅助电极引线;2—参考电极引线;3—辅助电极;
4—参比电极;5—橡皮密封圈;6—工作电极

实验试样的制备可采用一般的涂装工艺,最根本的要求是涂装均匀,使样品的厚度及物理化学性质基本一致。为了避免施工不良带来的影响,也有人采用集束电极的方法或对图 9.2.1 中的电解池进行改进。改进的办法是:减小有机玻璃圆桶的直径,增加上下支架所夹的圆桶的个数,使所测试样从一个大圆分为若干个小圆。测量中,既可对每个小圆分别进行测量,也可对这几个小圆一并进行总的测量,从测量结果中,分析样品的均匀情况。

将试验样品载入电解池后,向电解池加入约其容量 2/3 的氯化钠溶液。将电解池中的参比电极、工作电极、辅助电极与仪器接通,监测研究电极的腐蚀电位。浸泡约

30 分钟左右,待研究电极的腐蚀电位趋稳定,即可开始阻抗测量。

为了研究涂层性能及涂层破坏过程,要对试验样品进行长时间、反复的测量。在浸泡初期,为了更好地了解电解质溶液渗入涂层的情况,每次测量的时间间隔要短一些,可以一天进行二次测量。当渗入涂层的溶液已经饱和之后,涂层结构的变化相当缓慢,每次测量的时间间隔就可以长一些,可以几天甚至十几天测量一次。长期浸泡中,由于腐蚀产物的影响及溶液中水分的挥发,会改变溶液的成分,故应经常地更换溶液。

9.2.2 涂层防护性能的评价及涂层破坏机制的研究

在用 EIS 方法对涂层性能进行研究时,需要将涂装的金属试样长期浸泡在试验溶液之中,且对试样进行反复的测量。多次测量得到的 EIS 谱图是随浸泡时间之不同而变化的。这些谱图的变化有的来自于涂层性质的变化,可以用同一模型中参数值的变化来进行描述;有的则来自于涂层的结构、涂层与界面的结构的变化,需要用不同的物理模型来进行描述。应该指出,由于有涂层覆盖的金属电极系统在阻抗测量时,非法拉第阻抗中除了有电双层电容的贡献之外,还有涂层电容的贡献,故涂层体系的电化学阻抗谱以等效电路作为物理模型为好。我们用 EIS 方法来研究涂层性能的目的,一是要根据测得的 EIS 谱图来建立其对应的物理模型,推知涂层体系的结构与性能的变化;二是要用建立的物理模型对测得的阻抗谱进行解析,求得一些相关的参数,对涂层性能进行定量的评价。这一节中,我们将根据不同浸泡时期涂层体系的电化学阻抗谱特性及涂层体系的结构特点,得出与之相适应的物理模型,并介绍如何用物理模型中的一些参数来评价涂层的性能及研究涂层的破坏过程。

1. 涂层体系的电化学阻抗谱特征及其物理模型

(1) 浸泡初期涂层体系的阻抗谱特征

有机涂层通常被认为是一种隔绝层,通过阻止或延缓水溶液渗入到基底金属与涂层的界面来达到保护基底金属免受腐蚀的目的。虽然水溶液总能通过涂层的溶涨和因有机溶剂挥发而在涂层表面留下的微孔隙缝向涂层内渗透,但只要水分没有到达涂层/基底金属界面,那么涂层就还是一个隔绝层起到隔离水分与基底金属接触的作用。我们将水分还未渗透到达涂层/基底金属界面的那段时间叫做浸泡初期。图 9.2.2为有机涂层覆盖的金属电极在 NaCl 溶液中浸泡初期的电化学阻抗谱的波特图。从图中可看出,在浸泡初期测得的几个阻抗谱,$\log|Z|$ 对 $\log f$ 作图为一条斜线,相位角在很宽的范围内接近 $-90°$,说明此时的有机涂层相当于一个电阻值很大、电容值很小的隔绝层。此时阻抗谱所对应的物理模型则可由图 9.2.3 中的等效电路给出。图 9.2.3 中,R_s为溶液电阻,C_c为涂层电容,R_c 为涂层电阻。

在浸泡初期,随着电解质溶液向有机涂层的渗透,涂层电容 C_c随浸泡时间而增

图 9.2.2　有机涂层覆盖的金属电极在 NaCl 溶液中浸泡初期的 EIS 波特图

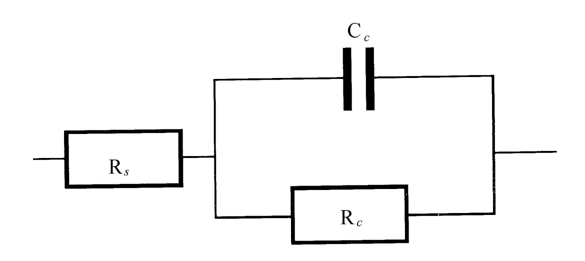


图 9.2.3　有机涂层覆盖金属电极在浸泡初期的阻抗谱的等效电路

大,涂层电阻则随浸泡时间而减小。在波特图中,表现为 log $|Z|$ 对 log f 的曲线朝低频方向移动,相位角曲线下降。涂层电容与涂层电阻二者是并联关系,故由两者组成的复合元件的阻抗主要显示阻抗小的那个元件的阻抗特征。当电容值很小而电阻值很大时,涂层相当于一个纯电容;而当电容值增大而电阻值减小时,涂层电阻的贡献就不能忽略了。相位角曲线的下降,说明了涂层电容值的增大及涂层电阻值的下降。引起这种变化趋势的原因是电解质溶液的渗入。与组成有机涂层的那些物质及涂层中的空泡相比,电解质溶液具有较小的电阻值及较大的介电常数,它的渗入会改

变涂层电阻与涂层电容。

电解质溶液渗入有机涂层的难易程度即有机涂层的耐渗水性是与有机涂层防护性能密切相关的一个性能指标。既然电解质溶液渗入有机涂层会引起涂层的电容和电阻的变化,那么反过来也就可以从涂层的电容及电阻的变化来了解电解质溶液渗入有机涂层的程度。由于浸泡初期涂层体系相当于一个“纯电容”,故求解涂层电阻会有较大误差,而涂层电容却可准确估算。根据前面确定的等效电路,就可以对阻抗谱进行解析,求得涂层电容的参数值,这样,可以由求得的电容值对电解质溶液渗入涂层的程度进行估计。在文献中有一些计算溶液渗入程度的经验公式,如 D. M. Brasher 和 H. Kingsury[63]提出的有机涂层吸水体积百分率的公式:

$$X_v\% = 100 \cdot \frac{\log\left[\dfrac{C_c(t)}{C_c(0)}\right]}{\log(80)} \tag{9.2.1}$$

式中 X_v为有机涂层吸水体积百分率,$C_c(0)$ 和 $C_c(t)$ 分别为浸泡时间为 0 和时间为 t 后 的涂层电容。在对阻抗谱数据进行解析求得 $C_c(0)$ 与 $C_c(t)$ 之后,即可利用式(9.2.1)来计算有机涂层的吸水体积百分率。由于 $C_c(t)$ 是随浸泡时间而增大的,故吸水体积百分率 $X_v\%$ 也随浸泡时间而增大。当涂层吸水达到饱和时,$C_c(t)$就不再发生显著的变化,$X_v\%$ 也基本保持稳定。据文献记载[64],有机涂层的饱和吸水体积率可达 6% 。

(2) 浸泡后期涂层体系的阻抗谱特征

电解质溶液对涂层的渗透在一定的时间之后达到饱和,此后涂层电容 C_c不再因为电解质渗透造成涂层介电常数的变化而明显增大了。这时测得的阻抗谱的波特图中高频端对应于涂层电容的那条斜线不再随时间向低频移动而是互相重叠的(见图9.2.4)。但随着电解质溶液渗透到达涂层/基底金属的界面并在界面区形成腐蚀反应微电池后,测得的阻抗谱就会具有两个时间常数。电解质溶液到达涂层/基底金属的界面,引起基底金属腐蚀的同时还破坏着涂层与基底金属之间的结合,使涂层局部与基底金属失粘或起泡。但此时涂层表面还没有出现肉眼能观察到的宏观小孔。我们把阻抗谱出现两个时间常数但涂层表面尚未形成宏观小孔的那段时间叫做浸泡中期。浸泡中期有机涂层体系的阻抗谱特征示于图 9.2.4。图中是具有两个时间常数的阻抗谱波特图。几条阻抗谱曲线在高频端重叠在一起,表明在浸泡中期,电解质溶液对涂层的渗透已达饱和。

浸泡中期的 EIS 测量对于涂层性能的评价是极其重要的。这是因为阻抗测量的结果极其灵敏地显示出涂层/基底金属界面的结构的变化信息。一旦电解质溶液渗透到达涂层/基底金属界面,在界面区形成了腐蚀微电池,阻抗谱就会显示两个时间常数的特征。故阻抗测量可灵敏地显示出涂层在界面发生的破坏过程,不但比用肉眼观察要优越得多,且较其他测量方法更灵敏。

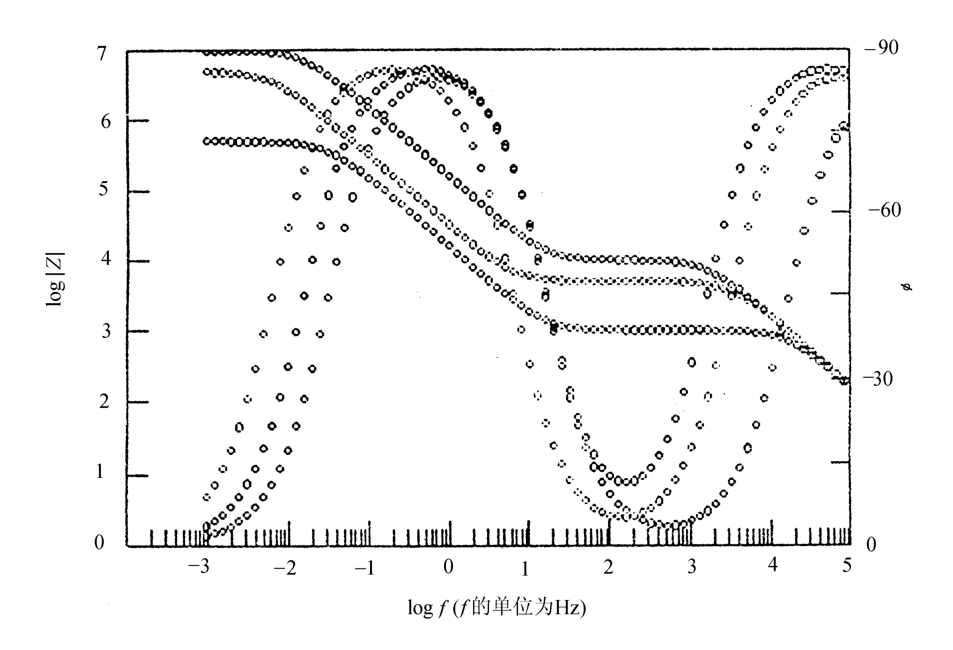


图 9.2.4　浸泡中期有机涂层体系 EIS 的波特图

浸泡中期的 EIS 呈现出两个时间常数的特征,与高频端对应的时间常数来自于涂层电容 C_c及涂层表面微孔电阻 R_{po}的贡献,与低频端对应的时间常数则来自于界面起泡部分的双电层电容 C_{dl}及基底金属腐蚀反应的极化电阻 R_p的贡献。若涂层的充放电过程与基底金属的腐蚀反应过程都不受传质过程的影响,那么这个时期的 EIS 可以由图 9.2.5 中的两种等效电路来描述。

图 9.2.5 中的模型(A)适合于大多数的有机涂层。如前所述,电解质溶液是通过涂层表面的微孔渗入涂层并到达涂层/基底金属界面的,界面区的起泡也是局部的且与微孔相对应。这种情况下,用图 9.2.5 中的模型(A)来作为浸泡中期有机涂层 EIS 的等效电路是合理的。不难看出,模型(A)中的一些参数 如 R_{po}等参数与涂层表面孔隙面积及界面起泡区的面积有关。若假定孔隙的面积与起泡区的面积相同,且设孔隙率及起泡率为 F ,那么,C_c,R_{po}及 C_{dl}等参数应由下列各式给出:

$$C_c = C_c^0 \cdot (1-F) \cdot S \tag{9.2.2}$$

$$R_{po} = \frac{R_{po}^0}{F \cdot S} \tag{9.2.3}$$

$$C_{dl} = C_{dl}^0 \cdot F \tag{9.2.4}$$

$$R_t = \frac{R_t^0}{F \cdot S} \tag{9.2.5}$$

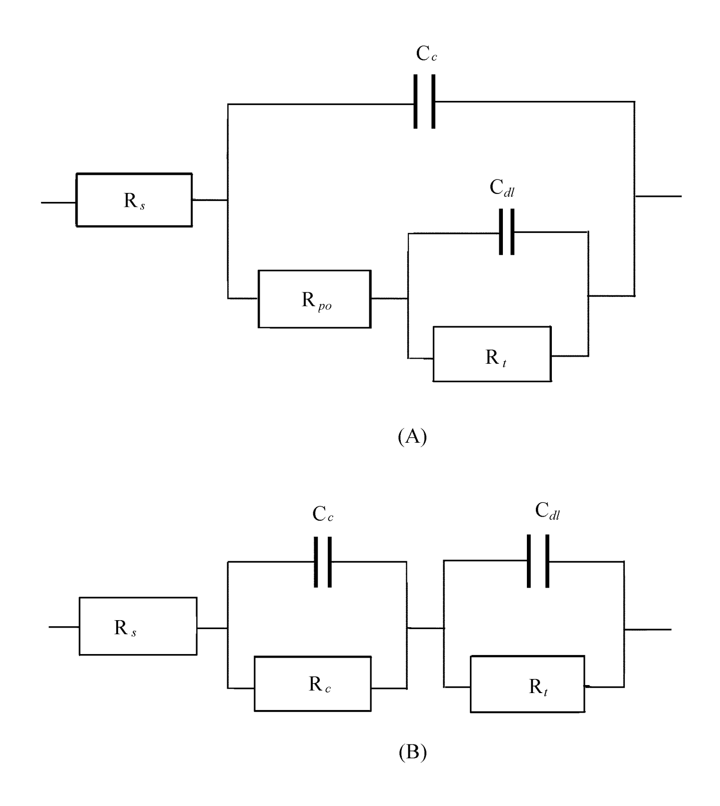


图 9.2.5　两个时间常数的 EIS 的等效电路

以上诸式中,C_c^0, R_{po}^0,C_{dl}^0及 R_t^0分别为单位面积的涂层电容,孔内电阻,电双层电容,腐蚀反应线性极化电阻的数值,F 为起泡率、微孔孔隙率,S 为试样面积。

在某些情况下,如果电解质溶液是均匀地渗入涂层体系且界面的腐蚀电池是均匀分布的。这种情况下,就要用图 9.2.5 中的模型(B)来描述两个时间常数的 EIS 了。

对富锌涂层的 EIS 测量得到的阻抗谱是一种典型的适合模型(B)的例子[65]。富锌涂层中的锌的含量一般要高于 90%,包裹在锌颗粒外边且在锌颗粒之间起交联作用的有机交联剂均匀地分布在锌颗粒四周。由于有机交联剂的含量少,只是薄薄地包裹在锌粒的外面,故电解质溶液能很快地到达锌与有机层的界面,引起锌的腐蚀反应。图 9.2.6 是富锌涂层在浸泡 1 小时之后的 EIS 谱图。可以看出,富锌涂层在一开始浸泡时,就出现两个时间常数的阻抗谱。这两个时间常数,一个与有机层的电阻、电容有关,出现在高频端;另一个与锌的腐蚀反应电阻 R_p及双电层电容有关,出现在低频端。

大多数的有机涂层中都含有颜料、填料等添加物,有的有机涂层中还专门添加阻挡溶液渗入的片状物如玻璃片。由于大量添加物的阻挡作用,电解质溶液渗入有机涂

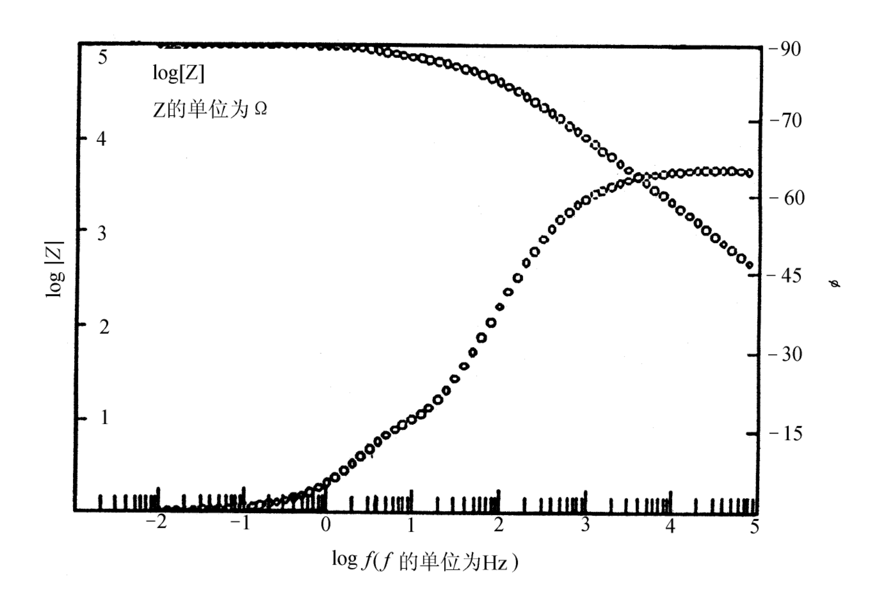


图 9.2.6　富锌涂层在浸泡 1h 之后的 EIS 波特图

层就较困难,参与界面腐蚀反应的反应粒子的传质过程也就可能是一个慢步骤。这样,在阻抗谱中往往会出现扩散过程引起的阻抗的特征。图 9.2.7 及图 9.2.8 中分别给出了两种典型的含有 Warburg 阻抗特征的阻抗谱图。

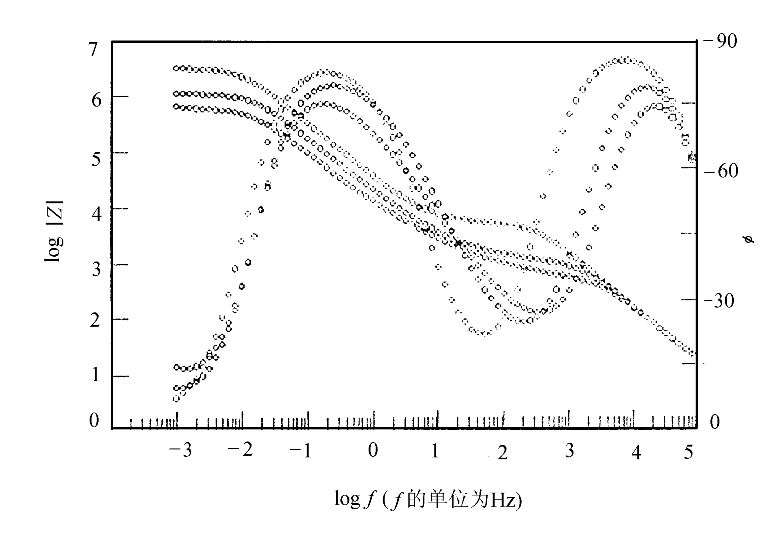


图 9.2.7　中间频率段呈 Warburg 阻抗特征的 EIS 波特图

与图9.2.4中的两个时间常数的阻抗谱图不同,图9.2.7中,在中间频段,

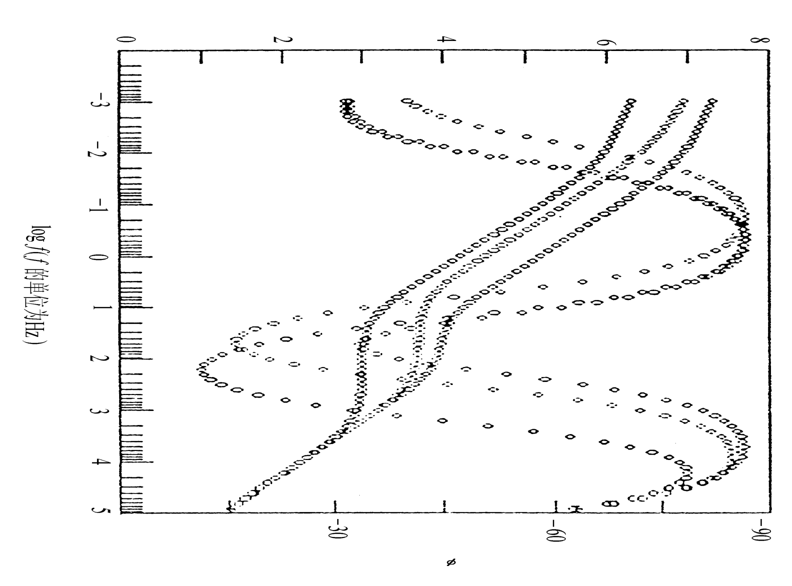


图 9.2.8　低频端呈 Warburg 阻抗特征的 EIS 波特图

$\log|Z|-\log f$ 曲线中应出现直线平台的区域出现了一条斜线,其斜率在-0.5至-0.2之间。这种阻抗谱的等效电路如图 9.2.9 所示。

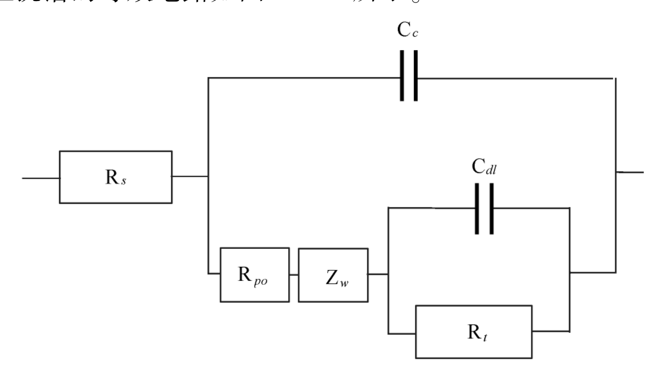


图 9.2.9　呈 Warburg 阻抗特征且含两个时间常数的阻抗谱的等效电路(1)

这种在中间频率段呈 Warburg 阻抗特征的阻抗谱,一般发生在浸泡中期。由于有机涂层中添加物颗粒的阻挡作用,电解质溶液占着颗粒之间的空隙,弯弯曲曲地向内渗入,反应粒子的传质过程的方向也并不与浓度梯度的方向平行。由于这种文献中[62]称之为“切向扩散”现象的存在,图 9.2.9 的等效电路中,Z_W 的表达式(9.2.6)给出:

$$Z_W = A \cdot (j\omega)^{\alpha} \tag{9.2.6}$$

式(9.2.6)中的 α 的取值范围为 -0.5 至 $\alpha < 0$。当 $\alpha = -0.5$ 时,Z_W 为一般意义上的 Warburg 阻抗。

图 9.2.8 中的阻抗谱图一般出现在较长的浸泡时间之后,此时有机涂层表面出现了用肉眼就能见到的锈点或宏观孔。我们把有机涂层经浸泡而出现锈点之后的那段时间叫做浸泡后期。这种阻抗谱的等效电路示于图 9.2.10。

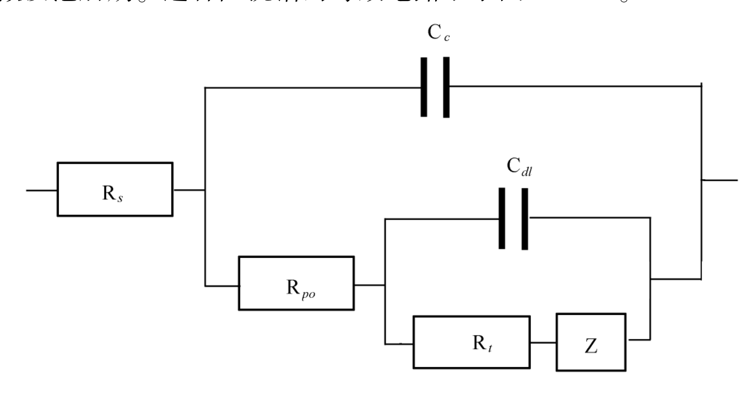


图 9.2.10　呈 Warburg 阻抗特征且含两个时间常数的阻抗谱等效电路(2)

这种阻抗谱的出现,是由于随着宏观孔的形成,原本存在于有机涂层中的浓度梯度消失,另在界面区因基底金属的腐蚀反应速度加快而形成新的扩散层。因此,以上两种阻抗谱的不同在于扩散层所存在的位置。当有机涂层表面仅有肉眼看不到的微孔时,扩散层在有机涂层内;而当涂层表面形成宏观孔,反应粒子可顺利通过宏观孔到达涂层/基底金属界面的时候,扩散层就是电极附近的扩散层了。

在浸泡后期,还往往可得到一个时间常数且呈 Warburg 阻抗特征的阻抗谱。这种阻抗谱的阻抗复平面图及其等效电路图示于图 9.2.11。这种阻抗谱的出现表示,在浸泡后期,有机涂层表面的孔率及涂层/基底金属界面的起泡区都已经很大,有机涂层已经失去了阻挡保护作用,故阻抗谱的特征主要由基底金属上的电极过程所决定。

前面根据不同浸泡期涂层体系的电化学阻抗谱特征,给出了 6 种不同的等效电路。这 6 种不同的等效电路,就是涂层体系电化学阻抗谱的物理模型,它们可以用阻抗数学表达式的形式表示如下:

①
$$Z = R_s + \frac{1}{j\omega C_c + \frac{1}{R_c}} \tag{9.2.7}$$

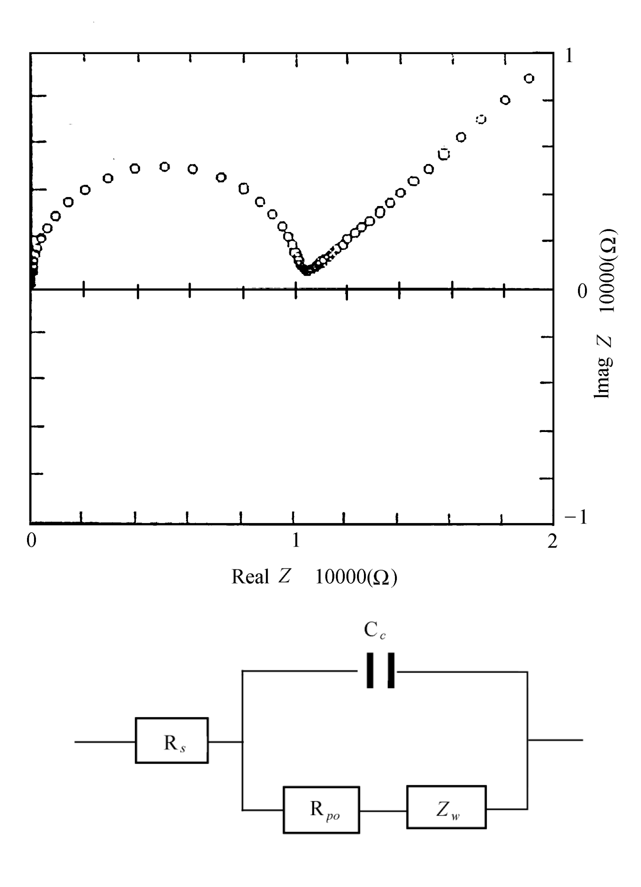


图 9.2.11 浸泡后期的一个时间常数且呈 Warburg 阻抗特征的阻抗谱阻抗复平面图及其等效电路

② $$Z = R_s + \frac{1}{j\omega C_c + \frac{1}{R_c}} + \frac{1}{j\omega C_{dl} + \frac{1}{R_t}} \tag{9.2.8}$$

③ $$Z = R_s + \frac{1}{j\omega C_c + \frac{1}{R_{po} + Z_W}} \tag{9.2.9}$$

④ $$Z = R_s + \frac{1}{j\omega C_c + \frac{1}{R_{po} + \frac{1}{j\omega C_{dl} + \frac{1}{R_t}}}} \tag{9.2.10}$$

⑤
$$Z=R_s+\cfrac{1}{j\omega C_c+\cfrac{1}{R_{po}+Z_W+\cfrac{1}{j\omega C_{dl}+\cfrac{1}{R_t}}}}\tag{9.2.11}$$

⑥
$$Z=R_s+\cfrac{1}{j\omega C_c+\cfrac{1}{R_{po}+\cfrac{1}{j\omega C_{dl}+\cfrac{1}{R_t+Z_W}}}}\tag{9.2.12}$$

以上6种物理模型,是根据已测得的涂层体系的电化学阻抗谱的特征得到的。由于有机涂层品种很多,因此有机涂层 EIS 的物理模型不可能只有6种。对于一些特殊的涂层体系有可能得到具有更复杂特征的阻抗谱。在用 EIS 来研究涂层的时候,应该根据涂层的结构特点及测得的 EIS 谱图特征来建立物理模型。当以上6种模型不能适合阻抗谱特征的时候,可以推出新的物理模型。

2. 涂层防护性能的评价

根据测得的 EIS 谱图建立了其物理模型之后,就可以对 EIS 数据进行解析。这样,就可以得到涂层电容 C_c、微孔电阻 R_{po}、双电层电容 C_{dl}及基底金属腐蚀反应电阻 R_t等电化学参数。从这些参数值,且根据式(6.2.2)~(6.2.5),就可以计算不同浸泡时间的涂层表面微孔率及界面区面积,从而可以研究涂层的防护性能。另外,前面也介绍过,涂层电容 C_c 值是随电解质溶液的渗入而增大的,根据涂层电容 C_c值的变化情况,可以得到电解质溶液渗入涂层的信息。

EIS 的数据解析,我们已在上一章予以详细地介绍,这里再介绍一个特殊的简便的数据处理方法——特征频率法[55,67],以及它在涂层性能评价及涂层破坏机制研究中的应用。

前面已经介绍过,高频端的时间常数是与有机涂层的充放电过程有关的,这个时间常数的倒数,即高频端的特征角频率 ω_h,应有

$$\omega_h=2\pi f_h=\frac{1}{R_{po}\cdot C_c}\tag{9.2.13}$$

式(9.2.13)中,ω_h为特征角频率,f_h为特征频率,C_c为涂层电容,R_{po}为表面存在微孔时的微孔电阻。当涂层不再表现出“纯电容”的特征时,其表面就已出现肉眼看不到的微孔了。

将(9.2.2)及(9.2.3)两式代入(9.2.13),可有

$$\omega_h = 2\pi f_h = \frac{1}{R_{po}^0 \cdot C_c^0 \cdot \frac{1-F}{F}} \tag{9.2.14}$$

在孔率 F 很小,$F \ll 1$ 的情况下,可得

$$\omega_h = 2\pi f_h = \frac{F}{R_{po}^0 \cdot C_c^0} \tag{9.2.15}$$

若假定 R_{po}^0,C_c^0不随浸泡时间而变化,那么从式(9.2.15)可以看出,孔率 F 是与特征角频率 ω_h或特征频率 f_h成正比的。因此,从特征频率随浸泡时间的变化可以看到涂层表面生成微孔以及涂层/基底界面的反应起泡有关信息,从而可以对涂层的防护性能进行评价并对涂层的破坏过程进行研究。

由于 f_h是高频端的特征频率,故不必进行费时的低频数据测量。这样,特征频率法成了评价涂层的一种快速 EIS 方法。按照式(9.2.13)的定义,特征频率为$\log|Z|$-$\log f$ 的曲线上一个拐点所对应的频率,在一般情况下,亦即相位角为 $-45°$ 时所对应的频率。因此,很容易得到特征频率 f_h,并不需要复杂的数据处理。在有些情况下,如阻抗谱发生“弥散”现象,溶液电阻的影响较大等等,特征频率 f_h所对应的相位角就不再是 $-45°$,这时可以通过寻找阻抗虚部的极大值所对应的频率得到 f_h。

在溶液电阻存在的情况下,只考虑与涂层有关的时间常数的贡献,阻抗谱的表达式为

$$Z = R_s + \frac{R_{po}}{1+(\omega R_{po}C_c)^2} - j\omega\frac{R_{po}^2 C_c}{1+(\omega R_{po}C_c)^2} \tag{9.2.16}$$

故阻抗的虚部为

$$Z_{im} = \frac{\omega R_{po}^2 C_c}{1+(\omega R_{po}C_c)^2}$$

在 $\log Z_{im}$对 $\log f$ 作的曲线中,Z_{im}的极值应满足下式

$$\frac{dZ_{im}}{d\omega} = \frac{R_{po}^2 C_c[1+(\omega R_{po}C_c)^2] - 2\omega^2 R_{po}^4 C_c^3}{[1+(\omega R_{po}C_c)^2]^2} = 0$$

即

$$\omega^{*2} = \frac{1}{R_{po}^2 C_c^2}$$

故 ω^* 即为 ω_h。

在有“弥散”效应的情况下,ω_h、f_h与 F 的正比关系可以近似成立,且仍可用虚部极值法来找到特征频率[66]。

上面的这种特征频率法是 Shiro Haruyama(春山志郎)[67]首先提出的。除此之外,F. Mansfeld[68]等人发展了用相位角的最小值及其所对应的频率值 f_{min}来评价涂层腐蚀程度的方法。Isao Sekine[69]等人则用最大相位角处所对应的频率,根据它与涂层电阻的关系,来评价涂层的防护性能。这些方法都与 Haruyama 的方法类似,可以方便、快速地评价涂层的防护性能。

9.3 在缓蚀剂研究中的应用

9.3.1 缓蚀剂的类型

只要少量添加于腐蚀介质中就能使金属腐蚀的速度显著降低的物质称为缓蚀剂。

金属在含水介质中腐蚀时,在金属表面上同时进行着阳极反应和阴极反应,这是两个方向相反而速度相等的电极反应。阴极反应是腐蚀介质中某一物质(通常是 H^+ 离子或溶解在水介质中的 O_2分子)在金属表面被还原的反应。阳极反应就是导致金属破坏的金属被氧化成为金属离子或化合物的反应。阳极反应和阴极反应合起来,就是一个金属被氧化而腐蚀介质中某一物质被还原的氧化还原反应。无论是腐蚀过程的阳极反应或是阴极反应的进行受到抑制,都会使腐蚀过程的进行受到阻滞。一般说来,有两类物质添加到腐蚀介质中可以起到这种作用。一类添加剂能使在腐蚀过程中进行阴极反应的物质消耗掉,从而使得腐蚀速度降低。例如在依靠溶解于腐蚀介质中的氧的阴极还原而进行腐蚀的情况下,添加某些物质,可使溶解于腐蚀介质中的 O_2 消耗掉,这种物质称为除氧剂。除氧剂的添加量必需足够大,才能保证腐蚀介质中的氧的浓度处于很低的水平。另一类物质就是缓蚀剂。它们的特点是一般说来添加量很少,在腐蚀介质中的浓度很低,但阻滞腐蚀过程的效率通常却很高。它们的作用主要是通过缓蚀性粒子(分子或离子)在金属表面上的吸附或使金属表面上形成某种表面膜,阻滞腐蚀过程的进行。因此缓蚀剂可以分成两大类[73]:一类被称为界面型 (interface) 缓蚀剂,它们本身或它们的反应产物吸附在金属表面上,阻滞腐蚀过程的阳极反应或阴极反应或同时阻滞这两个方向的电极反应。另一类被称为相界型 (interphase) 缓蚀剂,它们能与金属表面作用或与腐蚀产物作用而在金属表面上形成三维的膜层,使金属表面与腐蚀介质隔离,从而抑制腐蚀过程。在酸溶液中,主要使用界面型缓蚀剂。相界型缓蚀剂主要应用于中性和碱性溶液中,可分为阳极缓蚀剂和阴极缓蚀剂。阳极缓蚀剂是通过腐蚀过程的阳极反应而在金属表面上形成具有缓蚀性的成相膜。这类缓蚀剂中很大一部分是钝化剂,即,使金属表面上形成钝化膜的添加剂。阴极缓蚀剂是通过腐蚀过程的阴极反应而在金属表面上形成具有一定保护性能的膜,如:能与 OH^- 离子形成沉淀的金属离子。本节主要讨论电化学阻抗谱在研究界面型缓蚀剂中的应用[74~78]。关于电化学阻抗谱在研究钝化剂中的应用,内容与将在下两

节讨论的关于电化学阻抗谱在研究钝化膜的形成与破坏过程中的应用一样,在本节不另作讨论。

缓蚀剂的缓蚀效率由下式定义:

$$\eta = \frac{v - v'}{v} \tag{9.3.1}$$

式中,v 为金属在不含缓蚀剂的腐蚀介质中的腐蚀速率,v'为金属在含有缓蚀剂的腐蚀介质中的腐蚀速率。在电化学中则一般将缓蚀效率表示为

$$\eta = \frac{I_{corr} - I'_{corr}}{I_{corr}} \tag{9.3.2}$$

式中,I_{corr}和 I'_{corr}分别为金属在没有缓蚀剂和添加了缓蚀剂的腐蚀介质中的腐蚀电流密度。缓蚀剂对于腐蚀过程的阳极反应和阴极反应的作用可以分别用缓蚀剂的阳极反应作用系数 f_a和阴极反应作用系数 f_c来表示,对于一定的腐蚀介质和缓蚀剂来说,它们都是电极电位和缓蚀剂浓度的函数。在电位 E 下,缓蚀剂对阳极反应和阴极反应的作用系数可分别由下列两式定义:

$$(f_a)_E = \left(\frac{I'_a}{I_a}\right)_E \tag{9.3.3}$$

$$(f_c)_E = \left(\frac{I'_c}{I_c}\right)_E \tag{9.3.4}$$

式中,I_a和 I_c是金属电极在不含缓蚀剂的溶液(空白溶液)中,在电位为 E 时的阳极电流密度和阴极电流密度。I'_a和 I'_c则是金属电极在同一电位下,在加有缓蚀剂的溶液中的阳极电流密度和阴极电流密度。当 $f_i(i = a, c) < 1$ 时,缓蚀剂在电位 E 下对于电极反应 i 是起抑制作用的;而当 $f_i > 1$ 时,缓蚀剂在电位 E 下对于电极反应 i 是起促进作用的。在缓蚀剂是界面型缓蚀剂的情况下,有时 f_a和 f_c都小于 1,即缓蚀剂对阳极反应和阴极反应同时都起抑制作用;但也经常会遇到缓蚀剂抑制一个电极反应而加速另一个电极反应的情况。有时虽然 f_a和 f_c都小于 1,但两者数值可以相差很大,即虽然缓蚀剂对于两个电极反应都起抑制作用,但作用的强弱可以差别很大。若在空白溶液中,腐蚀过程的阳极反应和阴极反应都遵循 Tafel 式。金属在空白溶液中的腐蚀电位为 E_{corr},则在加有缓蚀剂的溶液中,在电位为 E 时的阳极电流密度 I'_a和阴极电流密度 I'_c分别为

$$I'_a = f_a \cdot I_a = f_a \cdot I_{corr} \exp\left(\frac{E - E_{corr}}{\beta_a}\right) \tag{9.3.5}$$

$$I_c' = f_c \cdot I_c = f_c \cdot I_{corr} \exp\left(-\frac{E - E_{corr}}{\beta_c}\right) \tag{9.3.6}$$

式中 β_a 和 β_c 分别是腐蚀过程的阳极反应和阴极反应的自然对数 Tafel 斜率。如在加有缓蚀剂的溶液中金属电极的腐蚀电位为 E'_{corr}，且令

$$\Delta E_{corr} = E'_{corr} - E_{corr}$$

并以 E'_{corr} 代入（9.3.5）和（9.3.6）两式中的 E，并注意到在加有缓蚀剂的溶液中，在腐蚀电位 E'_{corr} 下，$I'_a = |I'_c| = I'_{corr}$，于是可得

$$\Delta E_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \cdot \ln\left(\frac{f_c}{f_a}\right)_{E'_{corr}} = \frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \log\left(\frac{f_c}{f_a}\right)_{E'_{corr}} \tag{9.3.7}$$

式中符号 ln 和 log 分别表示自然对数和常用对数，b_a 和 b_c 分别是在空白溶液中的腐蚀过程的阳极反应和阴极反应的常用对数 Tafel 斜率。由上式可以看到，如果缓蚀剂对于腐蚀过程的阳极反应和阴极反应的抑制作用强度接近相等，即 $f_a \approx f_c$，则 $\Delta E_{corr} \approx 0$，即金属电极在没有添加和添加了缓蚀剂的溶液中的腐蚀电位接近相等。因此，如果发现当腐蚀介质中添加缓蚀剂后，腐蚀电位同在没有添加缓蚀剂时并无明显的差别，可以判断所加缓蚀剂对于腐蚀过程的阳极反应和阴极反应的抑制作用接近相等，这种缓蚀剂一般被称为混合型缓蚀剂。若 ΔE_{corr} 的数值明显大于零，即若在腐蚀介质中添加缓蚀剂以后，腐蚀电位明显升高，就意味着 f_c 的数值大于 f_a 的数值，也即，缓蚀剂对腐蚀过程的阳极反应的抑制作用明显大于对阴极反应的抑制作用，也有可能缓蚀剂仅对腐蚀过程的阳极反应有抑制作用而对腐蚀过程的阴极反应没有作用或甚至起加速作用，这种缓蚀剂被称为阳极型缓蚀剂。反之，如果在腐蚀介质中添加缓蚀剂后，腐蚀电位明显降低，ΔE_{corr} 的数值明显地小于零，就表示 f_a 的数值大于 f_c 的数值，缓蚀剂对于腐蚀过程的阴极反应的抑制作用明显大于对阳极反应的抑制作用，有可能缓蚀剂仅对阴极反应有抑制作用而对阳极反应没有抑制作用或甚至有加速作用，这种缓蚀剂被称为阴极型缓蚀剂。

界面型缓蚀剂的作用方式有 3 种类型[73]：(1) 缓蚀剂或其反应产物吸附在金属表面上，在吸附粒子覆盖的表面区域，吸附粒子起着阻挡层的作用，腐蚀过程的阳极反应和阴极反应都不能进行，这就使得金属表面上的实际反应面积缩小，从而起缓蚀作用。这种缓蚀作用方式称为“几何覆盖效应”。但是吸附与脱附不断处于动态平衡中，即缓蚀性的吸附粒子在金属表面上各处吸附的几率大致是相同的，在吸附过程进行的同时，吸附粒子离开金属表面的脱附过程也同时不断地进行。这种吸附称为非定位吸附。如果吸附粒子的表面覆盖率为 θ（θ 是一个 0 至 1 之间的分数值），也就意味着金属表面每一处平均有 $100\theta\%$ 的时间是受到保护的，这也就是缓蚀效率 η。因

此,对于这一类缓蚀剂来说,缓蚀效率就等于缓蚀性吸附粒子的表面覆盖率。由于缓蚀粒子吸附在金属表面上起着阻挡作用,同时抑制了阳极反应和阴极反应的进行,所以这一类缓蚀剂一定是混合型缓蚀剂。将它们添加到腐蚀介质中以后,腐蚀电位的变化很小,ΔE_{corr}接近于零。(2) 金属表面上有一些位置对于腐蚀过程的阳极反应或阴极反应是活性位置,即该反应在金属表面的这些位置上进行时,反应的活化能位垒比整个表面上的活化能位垒的平均数值明显地低。如果缓蚀粒子优先定位吸附在金属表面上的这些位置,阻碍了该反应在这些活性位置上进行,这就相当于使得该反应进行时的平均活化能位垒升高,这种缓蚀剂就起着抑制该反应的作用。如果这些表面位置是阳极反应的活性位置,这种缓蚀剂就主要抑制阳极反应,是阳极型缓蚀剂,ΔE_{corr}将明显大于零,反之,则是阴极型缓蚀剂,ΔE_{corr}将明显小于零。(3) 缓蚀剂或其反应产物吸附在金属表面上以后,像催化剂那样影响了腐蚀过程的阳极反应和阴极反应之一或同时影响两者的反应机构,使它们的反应活化能位垒升高或降低。若缓蚀剂使反应的活化能位垒升高,反应速度就降低,缓蚀剂对于该反应就起着“负催化”的作用;反之,若缓蚀剂使反应的活化能位垒降低,该反应就被加速,缓蚀剂对于该反应就起着“正催化”的作用。由于腐蚀过程的阳极反应和阴极反应是两种完全不同的反应,反应机构不可能一样,因而缓蚀剂对这两个反应的作用很少可能是完全一样的。但既然缓蚀剂总的效果是起缓蚀的作用,即总的效果是使腐蚀过程的速度降低的,这一类的缓蚀剂至少总要对腐蚀过程的阴、阳极反应之一有着强烈的“负催化”作用才能成为缓蚀剂。只不过它在对一个反应起“负催化”作用的同时,对另一个反应 i 的作用很小或不起作用($f_i \approx 1$)或甚至有一定的“正催化”作用($f_i > 1$)而已。故这一类缓蚀剂添加到腐蚀介质中以后,像第 2 种作用方式的缓蚀剂那样,腐蚀电位有明显的移动。总的说来,第 2 种作用方式的界面型缓蚀剂和第 3 种作用方式的界面型缓蚀剂的具体的作用机理虽然不同,但它们都是通过改变腐蚀过程的电极反应的活化能位垒值而起缓蚀作用的,因此可以把这两种缓蚀作用方式统称为“负催化效应”。其特点是,由于缓蚀剂对腐蚀过程的阴、阳极反应的速度的影响不可能完全一样,即缓蚀剂对腐蚀过程的阴、阳极反应的作用系数 f_c和 f_a的数值不可能恰好相等,在腐蚀介质中添加缓蚀剂后,腐蚀电位有明显的变化:若 ΔE_{corr}明显大于零,缓蚀剂主要是使腐蚀过程的阳极反应的活化能位垒升高;若 ΔE_{corr}明显小于零,缓蚀剂主要是使腐蚀过程的阴极反应的活化能位垒升高。因此,从腐蚀介质中添加缓蚀剂前后腐蚀电位的变化情况,可以得到关于界面型缓蚀剂的作用方式的重要信息。

9.3.2 电化学阻抗谱在缓蚀剂研究中的应用

在有缓蚀剂的情况下,恒温恒压下影响腐蚀过程的阳极反应和阴极反应速度的状态变量主要是电极电位 E 和缓蚀性吸附粒子在金属表面上的覆盖率 θ。因此在这里 θ 就相当于第 3 章中的表面状态变量 X。在腐蚀电位下,金属表面上同时进行着阳

极反应和阴极反应,故总的法拉第导纳 Y_F 是阳极反应的法拉第导纳 Y_{Fa} 与阴极反应的法拉第导纳 Y_{Fc} 之和:

$$Y_F = Y_{Fa} + Y_{Fc} \tag{9.3.8}$$

根据式(4.2.12),以 θ 代替该式中的 X,并注意到阴极电流密度是负值,在加有缓蚀剂的溶液中,$I_c' = -|I_c'|$,得到

$$Y_{Fa} = \frac{1}{R_{ta}} + \frac{\left(\frac{\partial I_a'}{\partial \theta}\right)_{ss} \cdot \frac{d\theta}{dE}}{1 + j\frac{\omega}{a}} \tag{9.3.9}$$

$$Y_{Fc} = \frac{1}{R_{tc}} + \frac{\left(\frac{\partial I_c'}{\partial \theta}\right)_{ss} \cdot \frac{d\theta}{dE}}{1 + j\frac{\omega}{a}} = \frac{1}{R_{tc}} - \frac{\left(\frac{\partial |I_c'|}{\partial \theta}\right)_{ss} \cdot \frac{d\theta}{dE}}{1 + j\frac{\omega}{a}} \tag{9.3.10}$$

式中, $a = -(\partial \Xi/\partial \theta)_{ss}$, $\Xi = d\theta/dt$, R_{ta} 和 R_{tc} 分别为阳极反应和阴极反应的转移电阻, $1/R_{ta} = (\partial I_a'/\partial E)_{ss}$, $1/R_{tc} = (\partial I_c'/\partial E)_{ss}$。故金属电极的总的法拉第导纳为

$$Y_F = \frac{1}{R_t} + \frac{\left[\left(\frac{\partial I_a'}{\partial \theta}\right)_{ss} - \left(\frac{\partial |I_c'|}{\partial \theta}\right)_{ss}\right] \cdot \frac{d\theta}{dE}}{1 + j\frac{\omega}{a}} \tag{9.3.11}$$

式 (9.3.11)是腐蚀介质中有界面型缓蚀剂存在时,金属电极在腐蚀电位下因缓蚀性粒子吸附在金属表面,以吸附粒子的表面覆盖率 θ 作为状态变量时的法拉第导纳的表达式。现在讨论这一式子应用于“几何覆盖效应”和“负催化效应”两种作用类型的缓蚀剂的情况。

在缓蚀剂的作用是几何覆盖效应的情况下,整个金属表面好像是由两部分组成:一部分是被缓蚀性吸附粒子覆盖的部分,这部分表面(单位面积)的法拉第导纳以 $Y_{F\theta}$ 表示,另一部分表面是未被吸附粒子覆盖的表面,这部分表面(单位面积)的法拉第导纳用 Y_{F0} 表示,总的法拉第导纳 Y_F 是

$$Y_F = \theta \cdot Y_{F\theta} + (1 - \theta) \cdot Y_{F0} \tag{9.3.12}$$

式中 $Y_{F\theta}$ 的状态变量为 E 和 θ,故其表达式即为式 (9.3.11)。但在缓蚀作用是几何覆盖效应的情况下,缓蚀性吸附粒子的表面覆盖率 θ 对于阳极反应速度的影响和对于阴极反应速度的影响是一样的:$f_a = f_c = 1 - \theta$。故式(9.3.11)的等号右边第二项为零,仅剩第一项。今以 $R_{t\theta}$ 表示被缓蚀性吸附粒子所覆盖的表面部分的转移电阻,可得在缓蚀剂的作用为几何覆盖效应情况下,金属电极的总的法拉第导纳为

$$Y_F = \frac{\theta}{R_{t\theta}} + (1 - \theta) \cdot Y_{F0} \tag{9.3.13}$$

在缓蚀剂的作用是几何覆盖效应的情况下,缓蚀效率 η 即是缓蚀性吸附粒子的表面覆盖率 θ。若缓蚀剂的缓蚀效率很高,例如 θ 的数值达到 0.9 以上,式(9.3.13)等号右侧的第二项与第一项相比可以忽略,式(9.3.12)可以写成

$$Y_F \approx \frac{\theta}{R_{t\theta}} \tag{9.3.14}$$

故此时金属电极的法拉第阻抗相当于一个数值为 $R_{t\theta}/\theta$ 的电阻,相应的阻抗谱在阻抗复平面上是一个简单的容抗弧。例如,在室温下,工业纯铁在 1 mol/L 的 HCl 溶液中的腐蚀电位对于饱和甘汞电极为 -483 mV。在 HCl 溶液中添加 0.001 mol/L 十二烷胺后,工业纯铁的腐蚀电位仍为这个数值,因而可以判断这种缓蚀剂的作用是几何覆盖效应。它的缓蚀效率相当高,达到 93% 以上,所以在这种情况下测得的阻抗谱是一个简单的容抗弧(图 9.3.1)[76]。

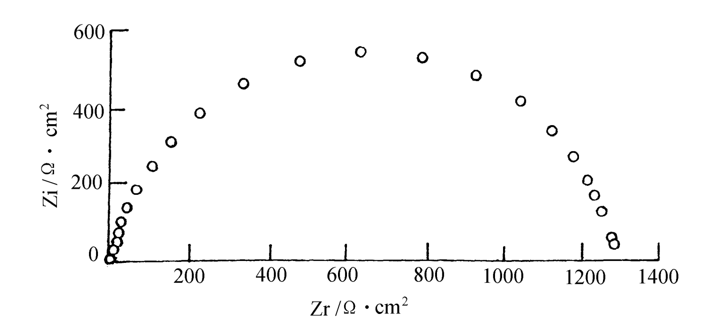


图 9.3.1　工业纯铁在 1 mol/L HCl + 0.001 mol/L 十二烷胺溶液中的 EIS

另一方面,在缓蚀剂的作用是几何覆盖效应的情况下,倘若缓蚀效率不够高,θ 的数值不够大,式(9.3.13)等号右侧的第二项不能忽略,则金属电极的法拉第导纳相当于它在空白溶液中的法拉第导纳 Y_{F0} 乘以一个分数值 $(1-\theta)$ 再同一个数值为 $R_{t\theta}/\theta$ 的电阻并联,因而整个金属电极的阻抗谱仍保留金属电极在空白溶液中的阻抗谱的特征,只不过等效元件的数值发生了变化。例如,工业纯铁在添加了 0.0005 mol/L 的己胺的 1 mol/L HCl 溶液中的腐蚀电位也与在空白溶液中相同,它的缓蚀作用是几何覆盖效应,但是缓蚀效率相当低,约为 50% 左右。所以工业纯铁在这一溶液中的电化学阻抗谱的特征应该与它在没有添加缓蚀剂的 1 mol/L HCl 溶液中的阻抗谱特征相同。图 9.3.2 上绘出了工业纯铁在这两种溶液中的阻抗谱[76]。可以看出它们的特征是相同的。

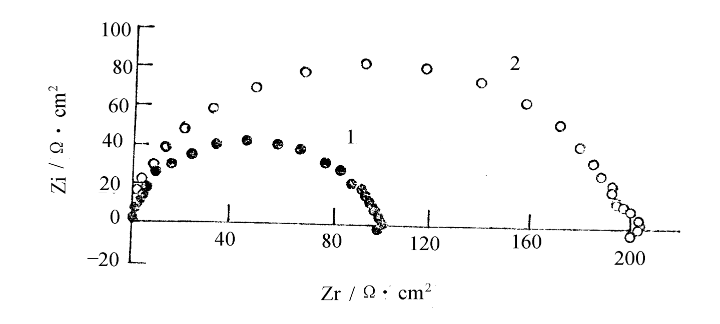


图 9.3.2　工业纯铁在 1 mol/L HCl 溶液中 (1) 和在 1 mol/L HCl + 0.0005 mol/L 己胺溶液中(2)的 EIS

当缓蚀性粒子吸附在金属表面时,它必须排除掉原来吸附在金属表面上的 H_2O 分子。因此在缓蚀性吸附粒子覆盖的表面部分,金属电极与溶液之间的相界层由原来吸附的 H_2O 分子层变为吸附的缓蚀性粒子层。由于吸附的 H_2O 分子的介电常数比所有其他吸附物质的介电常数大得多,而且一般情况下缓蚀剂吸附层的厚度比 H_2O 吸附层的厚度大,因此由缓蚀性吸附粒子组成的界面层的界面电容值要明显地比由吸附的 H_2O 分子组成的界面层的界面电容值小。利用这一点可以通过电化学阻抗谱测定界面电容来研究缓蚀剂的吸附及其作用。电极的界面电容可以由电化学阻抗谱的高频段的容抗弧测定。若金属电极在空白溶液中的界面电容值为 C_0,在加有缓蚀剂的溶液中的界面电容的实测值为 C_c,在一定的电位下,C_c 是溶液中缓蚀剂的浓度,因而也是缓蚀性吸附粒子在金属表面的覆盖率 θ 的函数。又设金属表面上吸附的 H_2O 分子全部都被吸附的缓蚀性粒子所取代时,也即当缓蚀性吸附粒子表面覆盖率 θ 为 1 时,界面电容值为 C_s,于是应有下列关系:

$$C_c = \theta \cdot C_s + (1-\theta) \cdot C_0 \tag{9.3.15}$$

由此可以导出:

$$1-\frac{C_c}{C_0} = \left(1-\frac{C_s}{C_c}\right) \cdot \theta \tag{9.3.16}$$

C_s只是一个理论值,实际上是无法测得的,因为实际上无法使缓蚀性吸附粒子布满整个金属表面,无法使它的表面覆盖率 θ 的数值达到 1。但对于一定的体系来说,C_s和 C_0应该都是不随缓蚀剂浓度改变的定值,故可令 $1 - C_s/C_0 = \lambda$。对于一定的体系来说,λ 是一个常数。又若令 $1 - C_c/C_0 = \mu$,μ 虽随缓蚀剂浓度而改变,但它是可通过实验测定的数值,上式可写成

$$\mu = \lambda \cdot \theta \tag{9.3.17}$$

μ被称为“相对覆盖率”。一般情况下,真实的表面覆盖率θ很难直接测定,但是在缓蚀剂的作用是几何覆盖效应的情况下,前已介绍,θ即等于缓蚀效率η。故在这情况下,按式(9.3.17),在μ与η之间应该得到一条通过零点的直线,由直线的斜率可以求得λ的数值。由于C_0就是在不加缓蚀剂的空白溶液中测得的界面电容的数值,因此可以从λ求出C_s的数值。例如,工业纯铁在加有不同浓度的十二烷胺的1 mol/L HCl溶液中的腐蚀电位测量值列于表9.3.1[76]。由此可以看到,在1 mol/L HCl溶液中添加不同浓度的十二烷胺后,腐蚀电位基本上不随十二烷胺的浓度改变,而且与空白溶液中的腐蚀电位没有显著的差别。故在这一体系中十二烷胺的缓蚀作用应为几何覆盖效应。通过实验测量,得到这一体系的μ与η之间的关系如图9.3.3[76]。

表9.3.1　工业纯铁在加有不同浓度的十二烷胺的1 mol/L HCl溶液中的腐蚀电位(相对于饱和甘汞电极)

十二烷胺浓度/mol/L	0	5×10^{-5}	10^{-4}	5×10^{-4}	10^{-3}
E_{corr}/mV	-483	-481	-482	-482	-483

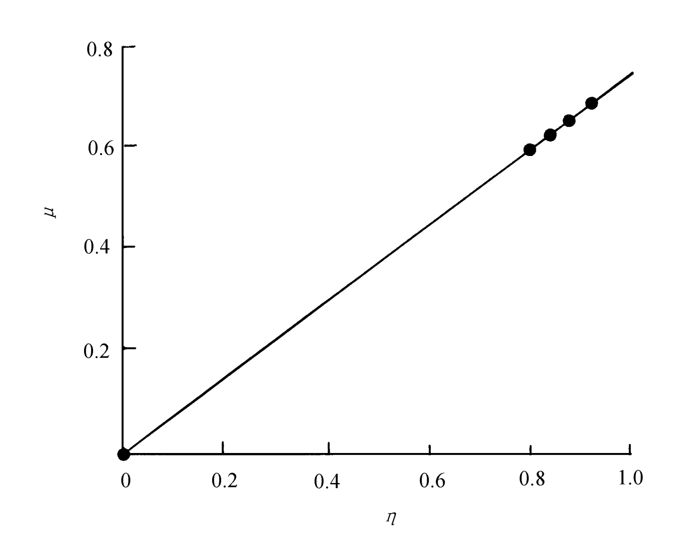


图9.3.3　对工业纯铁在加有不同浓度的十二烷胺的1 mol/L HCl溶液中测得的μ与η之间的关系

若添加缓蚀剂以后腐蚀电位有明显的移动,表明缓蚀剂的作用是“负催化效应”,

缓蚀性吸附粒子对于腐蚀过程的阳极反应和阴极反应的抑制作用情况不同,故

$$\left(\frac{\partial I_a^{'}}{\partial\theta}\right)_{ss}-\left(\frac{\partial\left|I_c^{'}\right|}{\partial\theta}\right)_{ss}\neq 0$$

此时整个金属电极的法拉第导纳表达式 (9.3.11) 式可以重写为

$$Y_F=\frac{1}{R_t}+\frac{B}{1+j\omega\tau} \tag{9.3.18}$$

式中

$$B=\left[\left(\frac{\partial I_a^{'}}{\partial\theta}\right)_{ss}-\left(\frac{\partial\left|I_c^{'}\right|}{\partial\theta}\right)_{ss}\right]\cdot\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}E} \tag{9.3.19}$$

因此,若缓蚀效率足够高,金属电极在加有缓蚀剂的溶液中的阻抗谱应该有两个时间常数:在高频部分,有一个反映转移电阻 R_t和电极界面电容组成的阻容弛豫过程的容抗弧。在低频部分,若 $B>0$,是一个感抗弧;若 $B<0$,则是一个容抗弧。这部分阻抗谱是由缓蚀粒子在电极表面的吸附-脱附过程所引起的。一般情况下,特别是在缓蚀剂浓度比较低时,θ 总是随溶液中缓蚀剂的浓度的增加而增加的。现令

$$m=\left(\frac{\partial I_a^{'}}{\partial\theta}\right)_{ss}-\left(\frac{\partial\left|I_c^{'}\right|}{\partial\theta}\right)_{ss} \tag{9.3.20}$$

$$B=m\cdot\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}E} \tag{9.3.21}$$

若金属电极在添加某种缓蚀剂后,腐蚀电位升高且呈现 $E_{corr}^{'}$随缓蚀剂的浓度增加而升高的现象,可以知道这种缓蚀剂是阳极型缓蚀剂,m 应为负值。反之,若 $\Delta E_{corr}<0$,且随着缓蚀剂浓度的增大,腐蚀电位不断降低,缓蚀剂应为阴极型缓蚀剂,m 应为正值。知道了 m 值的正负以后,根据阻抗谱图上低频部分出现的是感抗弧还是容抗弧,也即,根据 B 值的正负,可以知道 $\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}E$ 的正负。即可以知道随着电位的升高或降低,θ 值是增大还是减小的。例如,工业纯铁在加有缓蚀剂 PMBA (一种带有炔氧基的有机胺) 的 0.5 mol/L H_2SO_4 的溶液中,$\Delta E_{corr}>0$,且 $E_{corr}^{'}$不断随 PMBA 的浓度增大而升高,可以判断这种缓蚀剂是阳极型缓蚀剂,$m<0$,在加有这种缓蚀剂的溶液中测得的阻抗谱示于图 9.3.4[79],低频部分出现的是一个感抗弧,因此 $B>0$ 。由此可以得出,$\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}E<0$。因此,对于这种缓蚀剂来说,电位的增高促进吸附在金属表面上的缓蚀粒子的脱附过程。

由于有式 (9.1.6),因此有人根据下式来测定缓蚀效率:

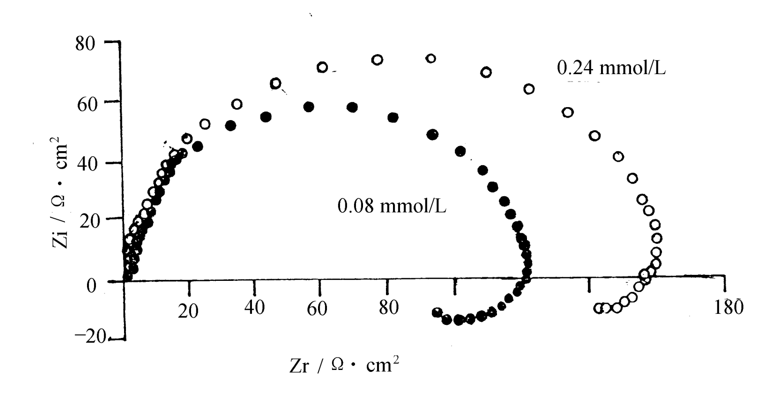


图 9.3.4 工业纯铁在加有不同浓度的PMBA 的
0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的阻抗复平面图

$$\eta = \frac{R_p' - R_p}{R_p'} \qquad (9.3.22)$$

式中 R_p和 R_p'分别是在空白溶液中和在添加缓蚀剂的溶液中的极化电阻。在 9.1 节已经介绍,从腐蚀电位下的阻抗谱图上,将 ω→0 时的实部减去 ω→∞ 时的实部,即为极化电阻 R_p,而且从阻抗谱测定的极化电阻值中不包含溶液电阻 R_s。但在应用式(9.3.22)时应注意,这个式子是在假定式(9.1.6)中的比例系数 K 值在空白溶液中和在加有缓蚀剂的溶液中是一样的条件下得出的。但是,由于 $I_i' = f_i' \cdot I_i (i = a, c)$,而 f_i是 θ 的函数, θ 又在一般情况下是电极电位 E 的函数,因此

$$\frac{\mathrm{d}\ln |I_i'|}{\mathrm{d}E} = \frac{\mathrm{d}\ln |I_i|}{\mathrm{d}E} + \frac{\mathrm{d}\ln f_i}{\mathrm{d}E} \qquad (9.3.23)$$

当将它代入式(9.1.7),可得到在加有缓蚀剂的溶液中的比例系数 K' 的数值。除了在下列两种情况下以外,K' 的数值一般是与空白溶液中的比例系数 K 的数值不同的。这两种情况是:(1) f_i 与电极电位 E 无关。但一般说来这种可能性很小。(2) 缓蚀剂的作用是几何覆盖效应。由于在几何覆盖效应情况下,$f_a = f_c = 1 - \theta$,故 $\mathrm{d}\ln f_a / \mathrm{d}E = \mathrm{d}\ln f_c / \mathrm{d}E$。容易证明,在这种情况下,在有缓蚀剂的溶液中的比例系数 K'就等于在空白溶液中的比例系数 K。所以,在一般情况下,用 (9.3.22) 式计算缓蚀效率会产生误差。

但是,转移电阻 R_t的定义与极化电阻 R_p的定义不同。$1/R_p$是极化电流密度对电位 E 的全微分,而 $1/R_t$是极化电流密度对电位 E 的偏微分,与 θ 无关。容易证明[74,78],在转移电阻 R_t与腐蚀电流密度之间也有类似于 (9.1.6) 式的关系:

$$I_{corr}=\frac{K_t}{R_t} \tag{9.3.24}$$

式中 K_t是比例系数，而且在空白溶液中和在有缓蚀剂的溶液中 K_t的数值是一样的。因此，如以 R_t'表示在有缓蚀剂的溶液中的转移电阻，可以按下式计算缓蚀效率：

$$\eta=\frac{R_t'-R_t}{R_t'} \tag{9.3.25}$$

在电极过程的时间常数多于一个的情况下，只有在阻抗谱图上才能从高频容抗弧测得转移电阻。这也是用电化学阻抗谱研究缓蚀剂的重要优点之一。

9.4 研究金属阳极溶解和钝化过程

9.4.1 用电化学阻抗谱研究金属阳极的溶解过程

金属的阳极溶解过程通常是由多个步骤组成的复杂过程。以铁在酸中的阳极溶解为例，总的反应看起来很简单：

$$Fe \longrightarrow Fe^{++}_{(sol)}+2e$$

但实际上这一反应是由多个步骤组成的。表面活性比较低的铁（如区域熔融的或在真空中重熔的铁）阳极溶解时通常遵循所谓 Bockris 机理[89]：

$$Fe+H_2O \Longrightarrow (FeOH)_{ads}+H^++e \tag{9.4.1}$$

$$(FeOH)_{ads} \longrightarrow FeOH^++e \tag{9.4.2}$$

$$FeOH^++H^+ \Longrightarrow Fe^{++}_{(sol)}+H_2O \tag{9.4.3}$$

以上各式中，$Fe^{++}_{(sol)}$表示在溶液相中的铁离子，足标“ads”表示吸附态。实际上，反应(9.4.1)还不是最基本的步骤，它还可以细分为下列步骤：

$$Fe+H_2O \Longrightarrow Fe(H_2O)_{ads} \tag{9.4.1a}$$

$$Fe(H_2O)_{ads} \Longrightarrow Fe(OH^-)_{ads}+H^+ \tag{9.4.1b}$$

$$Fe(OH^-)_{ads} \Longrightarrow (FeOH)_{ads}+e \tag{9.4.1c}$$

但实际上，反应(9.4.1a)是任何金属表面（活性表面）在与水溶液接触时立即发生的过程。反应(9.4.1b)是吸附在铁表面上的 H_2O 分子电离成为吸附的 $(OH^-)_{ads}$和溶液中的 H^+ 离子。这个反应进行得很快。反应 (9.4.1c) 是金属表面上的铁原子与吸附在金属表面的(OH^-) 结合成为吸附在金属表面的可以作二维运动的中间产物——吸附在表面的络合物$(FeOH)_{ads}$。这个反应也比较快。这三个反应合起来就是反

应 (9.4.1)。整个反应 (9.4.1) 同反应 (9.4.2) 比较起来,仍是快反应。因此在整个反应过程中可以将它近似地看作是处于平衡状态。反应 (9.4.2) 是速度控制步骤。反应 (9.4.3) 也近似地处于平衡状态,它是在溶液中进行的快反应,对整个阳极溶解反应的动力学行为没有影响。按这样的反应机理进行的铁的阳极溶解反应的 Tafel 斜率约为 40mV/dec。OH^- 离子的反应级数是 1,H^+ 离子的反应级数是 -1。另外一种适用于表面活性比较高(表面上晶格缺陷和位错露头等能成为表面活性位置的点的密度比较高)的铁的阳极溶解机理是[20]:

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons (FeOH)_{ads} + e + H^+ \qquad (9.4.1)$$

$$2(FeOH)_{ads} \longrightarrow FeOH^+ + (FeOH)_{ads} + e \qquad (9.4.4)$$

$$FeOH^+ + H^+ \rightleftharpoons Fe^{++}_{(sol)} + H_2O \qquad (9.4.3)$$

在这种反应机理中,第一个反应步骤和第三个反应步骤同上述反应机理一样,只是控制步骤即第二个反应步骤与上面的那个反应机理不一样。前已提及,络合物 $(FeOH)_{ads}$是吸附在金属表面上的中间产物,可以作二维运动。在活性比较高的铁表面上,$(FeOH)_{ads}$的表面覆盖率比较高。反应 (9.4.4) 是它们在作二维运动时相碰撞的过程中发生电子转移的反应。按这种反应机理进行的铁的溶解反应的 Tafel 斜率的理论值约为 30 mV/dec,OH^- 离子的反应级数为 2,H^+ 离子的反应级数为 -2。

不仅 OH^- 离子能参与铁的阳极溶解反应,其他具有表面吸附活性的无机阴离子也会参与铁的阳极溶解过程,在铁的阳极溶解反应中显示有反应级数。例如我们研究过 Cl^-、Br^-、SCN^- 等离子对于铁的阳极溶解过程的影响,发现它们都能吸附在铁的表面,与铁形成某种吸附络合物作为铁阳极溶解的中间产物。实际上,不仅铁的阳极溶解要先与 OH^- 离子或溶液中其他具有吸附活性的无机阴离子形成吸附在金属表面的中间络合产物,其他金属的阳极溶解也是如此。因此可以用下列反应式来一般地表示两价金属的简单的阳极溶解过程[9]:

$$M + A_{(sol)} \rightleftharpoons (IN)_{ads} + e \qquad (9.4.5)$$

$$(IN)_{ads} \longrightarrow P_{(sol)} + e \qquad (9.4.6)$$

式中 M 表示金属电极,A 表示某种能吸附在金属表面的无机阴离子,括号中的 sol 表示该种物质处于溶液相。$(IN)_{ads}$表示吸附在金属表面的中间产物,$P_{(sol)}$表示处于溶液相中的最终反应产物。式 (9.4.5) 是一个快反应,从左到右的顺反应的速度为

$$I_{+1} = k_{+1,0}(1-\theta) \cdot c_A \cdot \exp\left(\frac{\alpha_1 FE}{RT}\right) = k_{+1}(1-\theta) \cdot c_A \qquad (9.4.7)$$

式中 $k_{+1,0}$表示顺反应的反应速度常数,c_A 是溶液中无机阴离子 A 的浓度,θ 是

$(IN)_{ads}$在金属表面的覆盖率，α_1是反应(9.4.5)的转移系数，F是法拉第常数，R是气体常数，T是绝对温度，E是电极电位。在一定的温度和电位下，k_{+1}是一个常数。类似地，式(9.4.5)从右到左的逆反应的速度为

$$I_{-1} = k_{-1,0}\theta \cdot \exp\left[-\frac{(1-\alpha_1)FE}{RT}\right] = k_{-1}\theta \tag{9.4.8}$$

反应 (9.4.5) 的总的电流密度为

$$I_1 = I_{+1} - I_{-1} = k_{+1}(1-\theta) - k_{-1}\theta \tag{9.4.9}$$

反应 (9.4.6) 是速度控制步骤，是不可逆过程，它的反应速度为

$$I_2 = k_{2,0}\theta \cdot \exp\left(\frac{\alpha_2 FE}{RT}\right) = k_2\theta \tag{9.4.10}$$

式中 α_2为反应 (9.4.6) 的转移系数。故整个反应的法拉第电流密度为

$$I_F = I_1 + I_2 = k_{+1} \cdot c_A - (k_{+1} \cdot c_A + k_{-1} - k_2)\theta \tag{9.4.11}$$

请注意 k_{+1}，k_{-1}和 k_2都是电极电位 E 的函数，因此式 (9.4.11) 表示在恒温下金属电极的阳极溶解电流密度是状态变量 E 和 θ 的函数，这里 θ 就相当于第 3 章中的状态变量 X 。所以简单的金属阳极溶解过程的法拉第导纳可表示为

$$Y_F = \frac{1}{R_t} + \frac{B}{a + j\omega} \tag{9.4.12}$$

式中

$$a = -\left(\frac{\partial \Xi}{\partial \theta}\right)_{ss}$$

$$B = m \cdot b$$

$$m = \left(\frac{\partial I_F}{\partial \theta}\right)_{ss}$$

$$b = \left(\frac{\partial \Xi}{\partial E}\right)_{ss}$$

$$\Xi = \frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t}$$

整个阻抗谱具有两个时间常数。在 $B > 0$ 时，低频部分出现感抗弧；而当 $B < 0$ 时，低频部分出现第二个容抗弧。我们已在第 4 章的 4.2 节讨论过 B 值是正或是负的条件。式 (9.4.5) 的顺反应使 θ 增大，而式 (9.4.5) 的逆反应和反应 (9.4.6) 则使 θ 减小。因此 θ 随时间的变化(即 Ξ)可表示为

$$\Xi = K(I_{+1} - I_{-1} - I_2) = K[k_{+1} \cdot c_A - (k_{+1} \cdot c_A + k_{-1} + k_2)\theta] \tag{9.4.13}$$

式中 K 是换算系数。由上式可以得到

$$a = -\left(\frac{\partial \Xi}{\partial \theta}\right)_{ss} = k_{+1} \cdot c_A + k_{-1} + k_2 > 0$$

符合阻抗的稳定性条件。

在定态时,θ不随时间改变,$d\theta/dt = 0$。故由上式可求得定态时的 θ 值:

$$(\theta)_{ss} = \frac{k_{+1} \cdot c_A}{k_{+1} \cdot c_A + k_{-1} + k_2} \tag{9.4.14}$$

由式(9.4.11)可以得到

$$m = \left(\frac{\partial I_F}{\partial \theta}\right)_{ss} = k_2 - k_{+1} \cdot c_A - k_{-1} \tag{9.4.15}$$

从式(9.4.14)解出 k_2 并代入 (9.4.15) 式,得

$$m = \frac{k_{+1} \cdot c_A - 2(k_{+1} \cdot c_A + k_{-1})\theta}{\theta} \tag{9.4.16}$$

在一般情况下,电极反应的转移系数 α_i 为 0.5 左右,现假定反应 (9.4.5) 和反应(9.4.6) 的转移系数 α_1 和 α_2 都等于 0.5。由 (9.4.7) 至 (9.4.11) 诸式可以得

$$b = \left(-\frac{\partial \Xi}{\partial E}\right)_{ss}\left(\frac{0.5KF}{RT}\right) \cdot [k_{+1} \cdot c_A - (k_{+1} \cdot c_A + k_{-1} + k_2)\theta]$$

将 (9.4.14) 式代入上式,经整理后得

$$b = \left(\frac{F}{RT}\right)\left(\frac{K k_{+1} \cdot c_A \cdot k_{-1}}{k_{+1} \cdot c_A + k_{-1} + k_2}\right) > 0 \tag{9.4.17}$$

由于 b 的表达式中各个常数和浓度、温度等都是正值,因此 b 永远是正值。故 B 值之为正负,决定于 m 值是正还是负。由 (9.4.16) 式可以看到,当 θ 值足够小,使得

$$\theta < \frac{k_{+1} \cdot c_A}{2(k_{+1} \cdot c_A + k_{-1})} \tag{9.4.18}$$

的条件得以满足时,m 为正值。此时 $B > 0$,阻抗谱的低频部分应出现感抗弧。对于同一种金属,表面活性高低会影响到 θ 值的大小。在同样条件下,活性低的表面上 θ 值比较小。另外,由于电位升高使反应 (9.4.5) 向 θ 值增大的方向移动,故在比较低的极化电位下 θ 值比较小。因此,当金属在比较低的极化条件下阳极溶解时,阻抗谱上低频部分容易出现感抗弧;而在高的极化条件下阳极溶解时,阻抗谱上低频部分容易

出现容抗弧。随着电位 E 的升高,k_{+1}的数值增大而 k_{-1}的数值则减小,一般在强阳极极化条件下 $k_{+1} \cdot c_A \gg k_{-1}$,故从 (9.4.18) 式可以近似地得到:在 $\theta \approx 0.5$ 时,发生从 B 值从正向负的转变,亦即阻抗谱的低频部分从感抗弧向容抗弧的转变或低频部分的感抗弧消失。此外,溶液中阴离子 A 的浓度 c_A 也有影响:c_A 值增大使反应 (9.4.5) 向 θ 值增大的方向移动,在其他条件相同时,容易在阻抗谱的低频部分出现容抗弧。对于铁在硫酸介质中的阻抗谱测量证实了上述结论[9]。

9.4.2 用电化学阻抗谱研究金属的钝化过程

当金属电极进行阳极极化到比较高的电位时,吸附在金属表面的 H_2O 分子或其他的无机阴离子与金属原子之间的吸附键转变为化合键,形成固相表面膜。特别是,金属表面的金属原子与吸附的 H_2O 分子或 OH^- 离子形成金属的氧化物 (往往是含水的氧化物) 膜。这种氧化物膜的形成,使它所覆盖的金属表面部分与溶液隔离,阻碍这一部分表面的金属通过阳极溶解过程直接溶解成为溶液中的金属离子。在为这种氧化物膜层所覆盖的金属表面上, 金属的阳极溶解过程是通过膜的溶解与生成过程来进行的,即一方面,在膜的外侧,即在氧化物膜与溶液之间的界面,进行膜的溶解过程,这使得膜层变薄。另一方面,在膜中,亦即在膜的内侧即金属/膜界面与膜的外侧即膜/溶液界面之间,有一个电位差,它驱使带正电荷的金属离子从膜的内侧向膜外侧迁移或使带负电荷的阴离子从膜的外侧向内迁移,形成新的膜层。膜中的电场强度愈高,离子在膜中的迁移速度因而膜的形成速度就愈大。在一定的电极电位下,膜两侧之间的电位差是一个定值,当膜层减薄时,膜中的电场强度就增高,从而新膜层的形成速度增大,这使得膜层变厚。在定态条件下,新膜层的形成速度与膜层的溶解速度相等,膜层的厚度保持不变。此时流过金属电极的阳极电流都用于生成新的膜层。故在定态下,表面为氧化膜层覆盖的金属电极的阳极电流密度决定于膜的溶解速度,并与膜的溶解速度之间具有等当关系,可按法拉第定律由金属的阳极电流密度计算出膜的溶解速度。

金属表面上的由阳极过程形成的氧化膜,视金属之不同,有两种类型:一种类型的氧化膜具有半导体性质,另一种不具有半导体性质。前者主要是在 d 电子不饱和的过渡族金属上生成。这种氧化物膜一般叫做钝化膜。在所谓“阀金属”如 Al、Ta 等金属上形成的氧化物膜则没有半导体性质,是电绝缘的。当膜很薄(例如厚度仅为几个至几十个纳米)时,电子可以依靠“隧道效应”通过膜层。但当膜比较厚时,膜层对于电子和电子空穴是绝缘的,只有组成氧化物膜的阳离子或(和)阴离子能在因阳极极化使膜层中的电场强度达到很高的数值的情况下通过膜层。这种氧化物膜一般叫做“阳极氧化膜”。在膜层很薄因而可以依靠隧道效应导电时,也往往被称为钝化膜。形成钝化膜的过程叫做钝化,而形成阳极氧化膜的过程则叫做阳极氧化。但若金属通过阳极极化与溶液中其他阴离子形成金属的难溶盐的膜层,例如银通过阳极极化与溶液

中的 Cl^- 离子形成 AgCl 膜层,对于银来说是一个价数升高的氧化过程,故在广义上,也可以称这种过程为阳极氧化过程。通过阳极极化使金属表面上生成钝化膜或完整的阳极氧化膜的必要条件是所生成的膜层的溶解速度很小,否则就很难形成完整的膜层。

今设金属通过阳极氧化与溶液中的具有负 s 价的阴离子 A^{s-} 形成钝化膜或阳极氧化膜,其分子式可写为 $MA_{n/s}$。且设在形成第一层完整的钝化膜或阳极氧化膜的过程中,金属表面上发生的反应可以简略地以下列三个式子表示:

$$M \longrightarrow M^{m+}_{(sol)} + me \qquad I_1 \tag{9.4.19}$$

$$1-\theta$$

$$M + n/sA^{s-}_{(sol)} \longrightarrow MA_{n/s} + ne \qquad I_2 \tag{9.4.20}$$

$$1-\theta \qquad\qquad \theta$$

$$MA_{n/s} \longrightarrow M^{n+}_{(sol)} + n/sA^{s-}_{(sol)} \qquad I_3 \tag{9.4.21}$$

$$\theta$$

反应 (9.4.21) 是一个化学溶解反应,并不消耗阳极极化电流,但为了方便起见, 将单位金属表面上,在单位时间内,通过膜的溶解溶入溶液中的金属离子按法拉第定律换算成等当电流密度 I_3,用以表示反应 (9.4.21) 的速度。θ 表示钝化膜或阳极氧化膜的表面覆盖率,它的数值范围是 0~ 1。当 θ 等于 1 时,金属表面全部被膜层覆盖。反应 (9.4.19) 是在没有被膜覆盖的表面部分金属直接通过阳极溶解溶入溶液的反应;反应式(9.4.20)是成膜的阳极反应,在形成一层完整的膜层之前,它也发生在没有被膜覆盖的金属表面部分。在电位 E 和溶液中阴离子 A^{s-} 的浓度 c 恒定的条件下,作为简单化处理,假设 I_1 和 I_2 都遵循 Tafel 规律:

$$I_1 = k_1(1-\theta) = k_{1,0}(1-\theta)\exp\left[\frac{\alpha mFE}{RT}\right] \tag{9.4.22}$$

$$I_2 = k_{2,0}\cdot c\cdot(1-\theta)\exp\left[\frac{\alpha nFE}{RT}\right] = k_2(1-\theta) \tag{9.4.23}$$

由于是在 c 值恒定的条件下,所以可将 c 并入常数 k_2 中。反应 (9.4.21) 的速度与电位 E 无关:

$$I_3 = k_3\theta \tag{9.4.24}$$

阳极钝化或阳极氧化都是在很高的极化电位下发生,所以逆反应可以忽略。整个金属电极上的法拉第电流密度为

$$I_F = I_1 + I_2 = (k_1 + k_2)(1 - \theta) \tag{9.4.25}$$

在这样简单化的情况下,对 I_F 有影响的状态变量是电极电位 E 和钝化膜或阳极氧化膜的表面覆盖率 θ,故在第一层完整的膜层形成过程中,电化学阻抗谱应呈现两个时间常数。

反应 (9.4.20) 使 θ 增大,而反应 (9.4.21) 则使 θ 值减小。故 θ 值的变化速率为

$$\Xi = \frac{d\theta}{dt} = K[k_2(1 - \theta) - k_3\theta] \tag{9.4.26}$$

式中 K 是换算系数。在处于定态时,

$$\theta = \frac{k_2}{k_2 + k_3} \tag{9.4.27}$$

$$1 - \theta = \frac{k_3}{k_2 + k_3} \tag{9.4.28}$$

如同前面已经见到过的那样,整个电极过程的法拉第导纳 Y_F 为

$$Y_F = \frac{1}{R_t} + \frac{B}{a + j\omega} \tag{9.4.29}$$

此处

$$\frac{1}{R_t} = \left(\frac{\partial I_F}{\partial E}\right)_{ss} = \frac{F}{RT} \cdot \frac{k_3}{k_2 + k_3} \cdot (\alpha_1 m k_1 + a_2 n k_2)$$

或

$$R_t = \frac{RT}{F} \cdot \frac{k_2 + k_3}{k_3(\alpha_1 m k_1 + \alpha_2 n k_2)} \tag{9.4.30}$$

从式 (9.4.26) 可得

$$a = -\left(\frac{\partial \Xi}{\partial \theta}\right)_{ss} = K(k_2 + k_3) > 0 \tag{9.4.31}$$

$a > 0$ 表明式 (9.4.29) 是符合稳定性条件的。式(9.4.29) 中的 $B = m \cdot b$,而

$$m = \left(\frac{\partial I_F}{\partial \theta}\right)_{ss} = -(k_1 + k_2) < 0 \tag{9.4.32}$$

$$b = \left(\frac{\partial \Xi}{\partial E}\right)_{ss} = \frac{F}{RT} \cdot \frac{\alpha_2 n K k_2 k_3}{k_2 + k_3} > 0 \tag{9.4.33}$$

故

$$B = -\frac{F}{RT} \cdot \frac{\alpha_2 n K k_2 k_3 (k_1 + k_2)}{k_2 + k_3} < 0 \tag{9.4.34}$$

在第 4 章已经讨论过,在除了电极电位 E 外还有一个状态变量的情况下,当 $B < 0$ 时,电化学阻抗谱图由两个容抗弧组成,法拉第阻抗的等效电路的表达式是

$$Z_F = R_t + \frac{R_a}{1 + j\omega R_a C_a} \tag{9.4.35}$$

等效电容 C_a 为

$$C_a = \frac{1}{R_t^2 |B|} \tag{9.4.36}$$

等效电阻 R_a 为

$$R_a = \frac{R_t^2 |B|}{a - R_t |B|} \tag{9.4.37}$$

当 $a - R_t|B| > 0$ 时,R_a 是正值;当 $a - R_t|B| < 0$ 时,R_a 是负值,阻抗谱图上的低频部分的容抗弧从第 1 象限延伸到第 2 象限,故极化电阻 R_p 也是负值。当 $a - R_t|B| = 0$ 时,R_a 等于无穷大,此时 Z_F 的等效电路是等效电阻 R_t 与等效电容 C_a 串联,在频率 $\omega \to 0$ 时,阻抗的虚部趋向无穷大。

现在来具体研究一下 $a - R_t|B|$ 的正负情况。由(9.4.30)、(9.4.31)和(9.4.34)诸式可以得到

$$a - R_t|B| = K\left[\frac{k_1 k_2(\alpha_1 m - \alpha_2 n)}{\alpha_1 m k_1 + \alpha_2 n k_2} + k_3\right]$$

前已说过,只有当膜的溶解速度很小时才能形成完整的膜层。所以一般说来,k_3 的数值很小,近似地可以忽略。于是可以近似地有

$$a - R_t|B| \approx K k_1 k_2 \frac{\alpha_1 m - \alpha_2 n}{\alpha_1 m k_1 + \alpha_2 n k_2} \tag{9.4.38}$$

一般情况下,转移系数 α_1 和 α_2 的数值都在 0.5 左右,可假定 $\alpha_1 \approx \alpha_2 \approx \alpha$,于是由上式可以看到,当 $m = n$ 时,$a - R_t|B| \approx 0$,此时 R_t 因而还有 R_p 趋向无穷大,阻抗谱具有图 4.2.3 上曲线的形状。倘若 $m < n$,亦即,在没有被膜所覆盖的金属表面部分,金属进行活性阳极溶解所生成的金属离子的价数比膜中金属离子的价数低,$a - R_t|B|$ 因而 R_t 及 R_p 是负值,在阻抗谱图上低频部分会出现从第 1 象限伸展到第 2 象限的容抗弧,如图 4.2.4。

像 Al、Ta、Zr 等阀金属阳极氧化的起始阶段,会出现像图 4.2.3 上那样的阻抗

谱[81]。铁在没有钝化膜覆盖情况下,也即在活化状态下阳极溶液时,生成的是低价的离子 Fe^{2+},而在钝化膜中的铁离子则是三价的 Fe^{3+}。故对于铁来说,$m = 2$,$n = 3$,$m < n$。其他铁族金属也是如此,活性溶解时生成的是低价离子,而进入钝化膜的则是高价离子。故铁和铁族合金阳极钝化时,在从活化的阳极溶解转变为钝化状态的过渡阶段,会出现像图 4.2.4 上那样的阻抗谱[9,81,82]。

当金属表面完全被膜所覆盖,即 $\theta = 1$ 以后,θ 不再是影响电极过程速度的状态变量。此时影响电极过程的状态变量是膜层的厚度。在下一节中我们将讨论金属表面上完全为钝化膜所覆盖时的阻抗谱。

9.5 研究钝化金属孔蚀过程

9.5.1 钝化膜覆盖的金属阳极溶解过程

当金属表面上全部被钝化膜所覆盖时,从金属至溶液之间的电位差,亦即电极系统的绝对电位,由两部分组成:一部分是钝化膜两侧之间的电位差,另一部分是钝化膜外表面与溶液相之间的电双层两侧间的电位差。如果溶液中不存在其平衡电位低于金属电极上钝化膜中电子的费米电位的氧化还原反应对,则钝化的金属电极只能依靠离子在钝化膜中迁移而通过阳极电流。钝化膜中驱动离子迁移的电场强度是很高的,有的认为大约为 5×10^6 V/cm,而有的文献上估算出来的数值则超过 10^7 V/cm。一般认为金属电极与溶液相间的电双层中的电场强度约为 10^6 V/cm。如钝化膜的厚度为 l,膜两侧的电位差为 V,近似地可以认为膜中的电场是均匀的,即膜中的电场强度 φ 可近似地写作 V/l。在电极电位 E 改变时,V 也随之而改变。由于在金属电极处于钝化状态下阳极电流密度很小,电极电位的改变所引起阳极电流密度的改变量小到可以忽略,故可以忽略电双层两侧的电位差的改变而可以近似地认为 E 的改变量 ΔE 即为 V 的改变量 ΔV。既然被钝化膜所覆盖的金属电极阳极极化时,电流流过钝化膜是依靠膜中的离子的迁移实现的,电流密度 I_F 就应该是电场强度 φ 的函数,也即,I_F 是 V 和 l 或 E 和 l 的函数,故此时法拉第导纳的状态变量有两个:一个是电极电位 E,另一个是钝化膜的厚度 l,而且在溶液中没有其他可以被阳极氧化的物质的情况下,法拉第电流密度 I_F 即为成膜电流密度 I_f,故 Y_F 可写为

$$Y_F = \frac{1}{R_f} + \frac{B}{a + j\omega} \tag{9.5.1}$$

式中

$$\frac{1}{R_f} = \left(\frac{\partial I_f}{\partial E}\right)_{ss}$$

$$a = -\left(\frac{\partial \Xi}{\partial l}\right)_{ss}$$

$$m = \left(\frac{\partial I_f}{\partial l}\right)_{ss}$$

$$b = \left(\frac{\partial \Xi}{\partial E}\right)_{ss}$$

$$\Xi = \frac{\mathrm{d}l}{\mathrm{d}t}$$

如同以前一样,足标“ss”表示定态。R_f是成膜过程的等效电阻,它相当于以前的 R_t。当 B 为正值,即,m 与 b 同号时,阻抗谱的低频部分出现感抗弧;B 值为负时,阻抗谱的低频部分出现一个容抗弧。现在我们来研究 B 值的情况。

决定钝化膜厚度变化的过程有两个:一个是形成新的膜层的过程,它的速度应为

$$v_f = K \cdot I_f = \frac{M}{nFd} \cdot I_f \tag{9.5.2}$$

式中 M 是钝化膜物质的分子量,n 是金属离子的价数,F 是法拉第常数,d 是钝化膜的密度。对于一定的金属来说,这些都是常数,故可以用一个常数 K 来表示。由于溶液中没有平衡电位低于电极表面费米电位的氧化还原对存在,所以阳极电流都用于生成新的钝化膜物质。如阳极电流是依靠带正电荷的金属离子从金属/钝化膜界面(膜的内侧)向钝化膜/溶液界面(膜的外侧)迁移而流过膜层的,新的膜层的生成区在膜的外侧;如阳极电流是依靠带负电荷的阴离子从膜的外侧向膜的内侧迁移而流过膜层的,新的膜层的生成区就在膜的内侧;如果在阳极电流流过钝化膜时,既有金属离子由膜的内侧向外迁移,又有阴离子由膜的外侧向内迁移,则新膜层的生成区在膜层的中间,具体的位置决定于两种离子在膜中的迁移速率的比值。

在生成新的膜层的同时,在膜的外表面上还进行着膜的溶解过程。这个过程同膜的厚度无关,它也不需要法拉第电流,但为了方便起见,用一个等效的电流密度 I_s来表示膜的溶解速度 v_s,即令

$$v_s = K \cdot I_s = \frac{M}{nFd} \cdot I_s \tag{9.5.3}$$

于是膜层厚度随时间的变化率 Ξ 为

$$\Xi = v_f - v_s = K(I_f - I_s) \tag{9.5.4}$$

由此可以得到

$$a = -K\left(\frac{\partial I_f}{\partial l}\right)_{ss} \tag{9.5.5}$$

由于膜中的电场强度很高,欧姆定律已不再适用,此时 I_f 与电场强度 φ 的关系可根据 Mott 与 Cabrera 的理论表示为[83]

$$I_f = I_0 \exp\left(\frac{\alpha n F d \varphi}{RT}\right) = I_0 \exp\left(\frac{\alpha n F d}{RT} \cdot \frac{V}{l}\right) \tag{9.5.6}$$

式中 α 类似于前面见到过的转移系数,d 是离子在钝化膜中迁移时每一步跃进的距离,它相当于钝化膜的晶格参数,n 则是钝化膜中金属离子的价数。因此

$$\frac{1}{R_f} = \frac{\alpha n F d}{RT \cdot l} \cdot I_f \tag{9.5.7}$$

$$a = K \frac{\alpha n F d}{RT} \cdot \frac{V}{l^2} \cdot I_f > 0 \tag{9.5.8}$$

m 可以从式 (9.5.6)求得而 b 可以从 (9.5.4) 和 (9.5.6) 两式求得

$$m = -\frac{a}{K} \tag{9.5.9}$$

$$b = \left(\frac{\partial \Xi}{\partial E}\right)_{ss} = K\left(\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_s}\right) \tag{9.5.10}$$

此处仿照 R_f 的定义,令

$$\frac{1}{R_s} = \left(\frac{\partial I_s}{\partial E}\right)_{ss} \tag{9.5.11}$$

R_s 是钝化膜溶解过程的等效电阻。如膜的溶解过程与电位无关,$1/R_s = 0$ 或 $R_s = \infty$。如果组成钝化膜的物质是以不带过剩的电荷的中性分子的形式穿过电双层而溶入溶液,而且溶解过程不涉及到溶液中的阴离子穿过双电层在钝化膜表面的吸附过程,膜的溶解过程就与电位 E 无关,$R_s = \infty$;但若钝化膜外层的溶解过程是以带过剩电荷的离子(例如,络合的金属离子或含有金属离子的阴离子)的形式穿过电双层进入溶液或涉及到溶液中的阴离子在钝化膜表面的吸附过程,则 $1/R_s \neq 0$,R_s 是有限值。由 (9.5.9) 和 (9.5.10) 两式得到

$$B = a \cdot \left(\frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_f}\right) \tag{9.5.12}$$

将上式代入式 (9.5.1),得到 Y_F 的表达式为

$$Y_F = \frac{1}{R_f} + \frac{\frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_f}}{1 + j\omega\tau} \tag{9.5.13}$$

式中 $\tau = 1/a$,其量纲是时间 (s)。当 $\omega = 0$ 时,$1/Y_F$ 即为极化电阻 R_p。由上式得到一

个有趣的结果

$$R_p = R_s \tag{9.5.14}$$

故对于为钝化膜所覆盖的金属电极来说,极化电阻 R_p只与膜的溶解过程有关而与膜的生成过程无关。

从理论上说,由式(9.5.13)可以得出三种情况:(1)$R_f < R_s$,(2)$R_f = R_s$,(3)$R_f > R_s$。在这三种情况中,只有第(2)种情况才能使体系处于定态,即膜的厚度 l 不随时间改变。在第(1)种情况下,膜的成长速度大于膜的溶解速度,膜随着时间不断增厚,根据式(9.5.6)和式(9.5.7),I_f将不断减小而 R_f则不断增大,直至 $R_f = R_s$,最终达到定态,转变成为情况(2)。第(3)种情况下,如溶液中没有能吸附于钝化膜表面而引起钝化膜破坏的阴离子存在,膜将会均匀地减薄,相应地膜中电场强度 φ因而成膜电流 I_f将不断地增大,亦即成膜速度不断增大,直至达到新的定态。故对于没有发生钝化膜局部破坏的钝化金属电极来说,法拉第阻抗最终都可以简单地用一个等效电阻 R_f表示。它的数值很大,一般为 $10^5 \sim 10^6$ ohm·cm^2。

9.5.2 用电化学阻抗谱研究钝化膜的孔蚀过程

如果溶液中有 Cl^- 等能够吸附在钝化膜的表面促进钝化膜溶解的阴离子存在,由于电位对这些离子的吸附影响很大,在有这种阴离子吸附的表面区域,R_s的数值可以远小于 R_f的数值,$1/R_s \gg 1/R_f$,因而在这些表面区域 $B > 0$,而这些表面区域的极化电阻和法拉第阻抗则远小于没有这种阴离子吸附的钝化膜表面区域,两者可以相差几个数量级。此时整个金属电极的法拉第阻抗由有这种阴离子吸附的表面区域的法拉第阻抗和没有这种阴离子吸附的表面区域的法拉第阻抗并联组成。由于后者远大于前者,整个金属电极的法拉第阻抗谱主要反映前者的阻抗谱特征。如钝化的金属在有 Cl^- 等能引起小孔腐蚀的阴离子的溶液中,钝化膜的一些表面区域吸附 Cl^- 离子以后,这些区域的钝化膜的溶解速度变得非常大,R_s变得远小于成膜过程的法拉第电阻 R_f,整个金属电极的阻抗谱特征实际上反映了有 Cl^- 离子吸附的表面区域的阻抗谱特征。此时由于 $1/R_s \gg 1/R_f$,式(9.5.1)中的 $B > 0$,阻抗谱的低频部分出现感抗弧。在孔蚀的这一阶段,在有 Cl^- 离子吸附的表面区域钝化膜的溶解速度大于成膜的速度,这些表面区域的钝化膜不断减薄,这导致这些区域阳极极化电流密度增大,金属离子以很高的速度进入溶液,它们的水解使得紧靠金属表面的溶液层中 H^+ 离子的浓度升高。另一方面,很高的阳极电流密度所引起的电迁移作用又使得与这些表面区域接触的溶液层中 Cl^- 离子的浓度升高。而 H^+ 离子和 Cl^- 离子的浓度升高又反过来使得这些表面区域的钝化膜的溶解速度进一步增大,形成一种“自催化效应”,使得这些表面区域的钝化膜不断减薄。这就是小孔腐蚀的“诱导期”(小孔腐蚀过程已经

开始而尚未形成真正的腐蚀孔的阶段)中发生的过程。因此,在钝化金属的孔蚀诱导期,金属电极的阻抗谱有两个时间常数,且在低频部分呈现感抗弧。此时如用等效电路表示法拉第导纳,它是由一个等效电阻 R_L 与一个等效电感 L 串联然后再与等效电阻 R_t 并联的电路。用这种等效电路表示的法拉第导纳的表达式为

$$Y_F = \frac{1}{R_t} + \frac{1}{R_L + j\omega L} \tag{9.5.15}$$

与式 (9.5.1) 对照可知,$R_t = R_f$,$R_L = a/B$,而根据式 (9.5.12) 可得

$$R_L = \frac{a}{B} = \frac{R_f' R_s}{R_f' - R_s} \tag{9.5.16}$$

$$L = \frac{1}{B} = \frac{1}{a} \cdot \frac{R_f' R_s}{R_f' - R_s} \tag{9.5.17}$$

(9.5.16) 和 (9.5.17) 两式中的 R_f' 表示小孔腐蚀孔活性区的成膜电阻,它远小于金属表面其他区域的成膜电阻 R_f。因此整个金属表面的法拉第阻抗的等效电路如图 9.5.1。如前所述,由于 R_f 的数值很大,实际上整个金属表面的法拉第阻抗反映了式 (9.5.15) 的特征。实际测得的阻抗谱图的典型例子如图 9.5.2[84]。

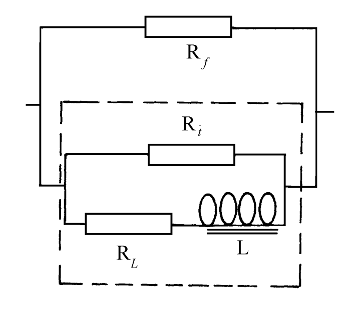


图 9.5.1 钝化金属小孔腐蚀诱导期中法拉第导纳的等效电路
(虚线方框表示小孔腐蚀活性区的等效电路)

但上述小孔腐蚀诱导期的各个动力学过程并非处于定态的过程。由式 (9.5.8) 可知,$a \propto l^{-2}$,根据式 (9.5.17),等效电感 $L \propto a^{-1}$,因此可以认为 $L \propto l^2$。当发生孔蚀的表面区域钝化膜的厚度不断减薄,即在 l 的数值不断减小时,等效电感 L 的数值也就随之不断减小。故在钝化金属的孔蚀诱导期,阻抗谱上的低频感抗弧是随着时间不断萎缩的。一旦这些表面区域的钝化膜溶解穿透,即 $l = 0$,等效电感 L 也就为 0,于是阻抗谱上的低频感抗弧也就消失。上述讨论已为对于多种钝化的金属电极体系的孔蚀诱导期中的阻抗谱测量所证实[84]。

在钝化膜局部溶解穿透以后,进入腐蚀孔的发展阶段。此时整个金属表面由两部分组成:大部分表面是钝化膜完整的表面,这部分表面区域的法拉第阻抗可以简单地用一个等效电阻 R_f 表示;另外在面积很小的局部表面区域是钝化膜已经穿透的表面,在这部分表面区域金属直接同溶液接触,进行阳极溶解过程。这些表面区域的阳极溶解过程是在很高的电位下进行的,阳极电流密度非常大,使得这些区域的金属表面很快凹陷进去,同时很高的阳极电流密度还使得侵蚀性的阴离子如 Cl^- 离子向这些表面区域迁移,溶解下来的金属离子的水解又使得这部分表面附近的溶液中的

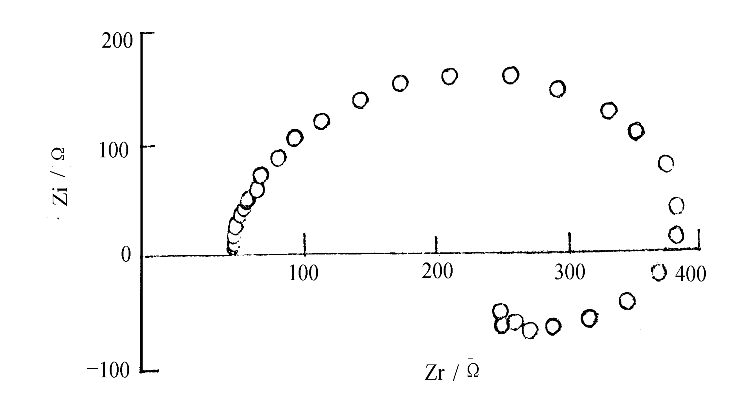


图 9.5.2 低碳钢在 0.015 mol/L $NaNO_3$+ 0.1 mol/L NaCl 溶液中小孔腐蚀诱导期中的阻抗复平面图(E= −40 mV *vs.* SCE)

H^+ 离子的浓度升高;更有甚者,这部分金属表面因阳极溶解速度很大而很快向下凹陷进去,成为腐蚀孔,孔内形成相对“闭塞”的区域,传质过程的进行比较困难,因而孔内形成 Cl^-、H^+ 和金属离子的浓度都非常高的而黏度比较大的溶液。由于孔内金属表面的阳极电流密度很大,在这些电流流过孔内溶液时,就有可观的欧姆电压降。在上一节已经介绍,金属在比较高的电位下进行阳极溶解时,阳极溶解过程的法拉第阻抗的等效电路是阳极溶解过程的转移电阻 R_t 与由等效元件 R_a 和电容 C_a 并联组成的复合元件相串联的电路。所以整个金属表面的法拉第阻抗可以用图 9.5.3 表示。

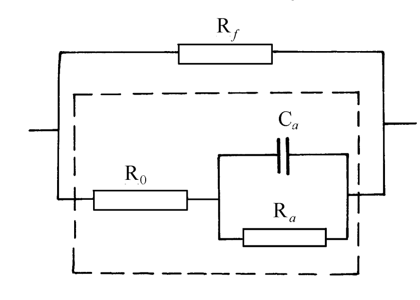


图 9.5.3 钝化金属表面小孔腐蚀发展期的法拉第阻抗等效电路

图中 R_f 表示有钝化膜的表面区域的法拉第阻抗,R_0 表示腐蚀孔内溶液的电阻与孔内阳极溶解过程的转移电阻相串联的电阻:$R_0 = R_t + R_{孔内溶液电阻}$。由于在腐蚀孔内金属的阳极溶解电流密度非常大,阳极溶解过程的转移电阻与孔内溶液中的欧姆电阻相比可以忽略,故 R_0 基本上就是孔内溶液中的欧姆电阻。严格说来,R_0 不能算作法拉第阻抗,但是由于它同由 R_a 与 C_a 并联组成的复合元件相串联后,再同法拉第阻抗 R_f 并联,无法从整个金属电极的法拉第阻抗中分离出来,所以把它看作整个金属电极的法拉第阻抗的一个组成部分。因此在钝化金属小孔腐蚀的发展期,金属电极的电化学阻抗谱有两个容抗弧。实验证明确实如此[70,85],例见 18-8 奥氏体不锈钢在 0.5 mol/L NaCl + 0.02 mol/L $FeCl_3$ 溶液中 E_{corr}= −147 mV (*vs.* SCE) 时,亦即已形成腐蚀孔时的阻抗谱图(图 9.5.4)。

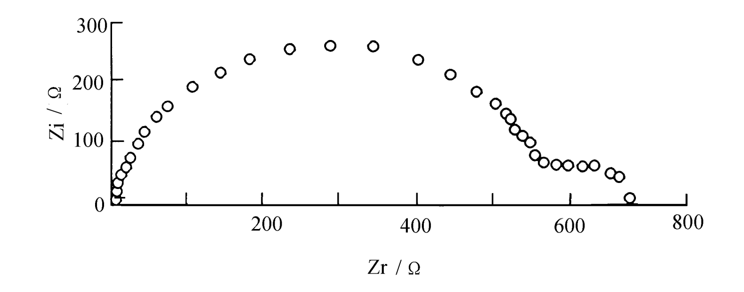


图 9.5.4　18-8 奥氏体不锈钢在 0.5mol/L NaCl+ 0.02mol/L $FeCl_3$ 溶液中 E_{corr}= －147 mV(*vs.* SCE)时的阻抗谱图

总的说来,EIS 是研究包括金属腐蚀过程在内的各种电极过程的有用的手段。作者近年来应用 EIS 技术研究化学电源中的问题,也获得许多有意义的结果,这些将在以后另行总结。

参 考 文 献

[1] Kuta J, Yeager E. Techniques of Electrochemistry. Ed. by Yeager E, Salkind A J. Vol. 1, Chap 3 Wiley-Interscience, 1972

[2] 查全性．电极过程动力学导论．北京:科学出版社,1976

[3] Macdonald D D. Transient Techniques in Electrochemistry, Chap. 7, 8. Plenum, 1977

[4] 田昭武．电化学研究方法．北京:科学出版社,1984

[5] Gerischer H und Mehl W. *Z. Elektrochem*. 1955,59:1049

[6] Gerischer H. *Z. Elektrochem*. 1954,58: 9

[7] Schumann D. *J. Chim. Phys*. 1963,60:359

[8] Schumann D. *J. electroanal. Chem*. 1968, 17:45

[9] Epelboin I, Gabrielli C, Keddam M and Takenouti H. *Electrochimica Acta*. 1975,20:913

[10] Epelboin I, Keddam M, Mottos O R and Takenouti H. Proc. 7th ICMC, pp. 1977~ 1988, 1978

[11] Schweickert H und Lorenz W J. *J. Electrochem. Soc*. 1980,127:1693

[12] Epelboin I, Keddam M, Mattos O R and Takenouti H. *Corros. Sci*. 1979, 19:1105

[13] Keddam M, Mattos O R and Takenouti H. *Electrochimica Acta*. 1986,31:1147

[14] Armstrong R D, Henderson M and Thirsk H R, *J. Electranal. Chem*. 1972, 35:119

[15] Armstrong R D and Henderson M. *J. Electroanal. Chem*. 1972,39:222

[16] Armstrong R D and Firman R. E. *J. Electroanal. Chem*. 1972,34:391

[17] Armstrong R D. *J. Electroanal. Chem*. 1972,34:387

[18] Haruyama S. Proc. 5th ICMC, pp. 82~ 89, 1974

[19] 春山志郎, 水流澈, 阿南正治．防食技术．1978,27:449

[20] 曹楚南. 腐蚀电化学原理．北京: 化学工业出版社,1985

[21] 曹楚南. 腐蚀电化学．北京:化学工业出版社,1994

[22] Macdonald M U, Silvia R, Macdonald D D. *J. Electrochem. Soc*. 1986,133: 2018

[23] Mansfeld F. *Corrosion*. 1988, 44:856

[24] Kronig R. *Opt. Soc. Am*. 1926, 12:547

[25] Kramers H A. *Phys. Zool*. 1929, 36:522

[26] 张鉴清, 曹楚南. 中国腐蚀与防护学报. 1991, 11(2):105

[27] 张鉴清, 曹楚南. 中国腐蚀与防护学报. 1991, 11(2):111

[28] Van Meirhaeghe R L, Dutoit E C, Cardon F, Gomes W P. *Electrochim. Acta*. 1976, 21:39

[29] Kendig M W and Mansfeld F. *Corrosion*. 1983, 39:446

[30] Mansfeld F, Kendig M W, Lorenz W J. *J. Electrochem. Soc*. 1985, 132:190

[31] Macdonald D D and Urquidi M. *J. Electrochem. Soc*. 1985, 132:2316

[32] Shih H and Mansfeld F. *Corros. Sci*. 1988, 28:933

[33] Shih H and Mansfeld F. *Corrosion*. 1989, 45:325

[34] 张鉴清,曹楚南. 腐蚀科学与防护技术. 1990, 2(3):9

[35] 曹楚南. 腐蚀科学开放研究实验室一九九八年年报,pp. 76~ 85. 中国科学院金属腐蚀与防护研究所,

1988
[36] 曹楚南. 腐蚀科学开放研究实验室一九九八年年报,pp. 86~ 101. 中国科学院金属腐蚀与防护研究所, 1988
[37] 曹楚南 . 中国腐蚀与防护学报 . 1990, 10(2):159
[38] Cao Chu-nan. *Electrochmica Acta*. 1990, 35(5):831
[39] Cao Chu-nan. *Electrochmica Acta*. 1990, 35(5):837
[40] 张鉴清,曹楚南 . 自然科学进展——国家重点实验室通讯 . 1991, 1(2): 174~ 181
[41] 曹楚南 . 中国腐蚀与防护学报 . 1993, 13(2):91
[42] Wagner C und Troud W Z. *Z. Elektrochem*. 1938, 44:391
[43] Boukamp B A. *Solid State Ionics*. 1986, 18 & 19:136
[44] Boukamp B A. *Solid State Ionics*. 1986, 20:31
[45] 冯康. 数值计算方法. 北京:国防工业出版社,1978
[46] Boukamp B A. Equivalent Circuit(EQVCRT.PAS), 3rd. ed, p. 97, 1989
[47] 张鉴清,曹楚南 . 腐蚀科学与防护技术 . 1994, 6(4):318
[48] Kendig M W and Mansfeld F. *Corros. Sci*. 1983, 23(9):1007
[49] 张鉴清, 曹楚南. 中国腐蚀与防护学报. 1993, 13(1):27
[50] Stern M and Geary A L. *J. Electrochem. Soc*. 1957, 104:56
[51] Mansfeld F und Kendig M W. *Werkst. Korros*. 1985, 36:473
[52] 张鉴清, Mansfeld F. 腐蚀科学与防护技术. 1989, 1(3):15
[53] 梁峰, 刘宏伟, 张鉴清等. 腐蚀科学与防护技术. 1992, 4(2):87
[54] 董建梁, 张鉴清, 梁峰等. 中国腐蚀与防护学报. 1992, 12(2):160
[55] 刘宏伟, 梁峰, 张鉴清等. 腐蚀科学与防护技术. 1992, 4(3):144
[56] 刘宏伟, 梁峰, 张鉴清等. 数据采集与处理. 1992, 7:119
[57] 梁峰, 刘宏伟, 张鉴清等. 材料保护. 1992, 25(12):9
[58] 董建梁, 刘振田, 刘宏伟等. 表面技术. 1994, 23(6):2
[59] 梁峰, 张鉴清, 刘宏伟等. 中国腐蚀与防护学报. 1993, 13(1):70
[60] Dong Jianliang, Zhang Jianqing, Liang Feng. Effect of Added Aluminium Powder on the Performance of the Coating, 7th APCCC, Beijing, China, 1991
[61] Liang Feng, Zhang Jianqing, Ebranhan M. Evaluation on Coating Performance by Impedance A C. 7th APCCC, Beijing, China, 1991
[62] Mansfeld F and Kendig M W. ASTM STP. 1985, 866:122
[63] Brasher D M and Kingsbury A H. *J. Appl. Chem*. 1954, 4:62
[64] Leidheiser H. Corrosion Protection by Organic Coatings. Ed. by Kendig M W, Leidheiser H. Electrochemical Society. 1987, Vol. 87(2):60
[65] 张鉴清. 中国腐蚀与防护学报. 1996, 16(3):175
[66] 沈国庆. 中国科学院金属腐蚀与防护研究所硕士论文, 1993
[67] Haruyama S, Asari S, Tsuru T. Corrosion Protection by Organic Coatings. Ed. by Kendig M W, Leidheiser H. Electrochemical Society, 1987. Vol. 87(2):197
[68] Mansfeld F and Tsai C H. *Corrosion*. 1991, 47:958
[69] Isao Sekine, Kazuhiko, Makoto Yuasa. *J. Coating Tech*. 1992, 64:45
[70] Mansfeld F, Kendig M W, Tsai S. *Corrosion*. 1982, 38:478
[71] Walter G W. *Corros. Sci*. 1986, 26:39

[72] Reinhard G, Rammelt V, Rammelt K. *Corros. Sci.* 1986, 26:109

[73] Lorenz W J and Mansfeld F. Proc. 6th ESIC, Univ. Ferrera, 23, 1985

[74] 曹楚南. 腐蚀科学与防护技术. 1990, 2(1):1

[75] 曹楚南. 材料保护. 1990, 23(1-2):40

[76] 曹楚南,张鸣镝,林海潮. 腐蚀科学与防护技术. 1992,4(1):1

[77] 张鸣镝,曹楚南,林海潮. 中国腐蚀与防护学报. 1993, 13(2):101

[78] Cao C. *Corrosion Science*. 1996, 38:2073

[79] 王佳. 中国科学院金属腐蚀与防护研究所博士论文. 1991

[80] Bockris J. O´M and Reddy A K N. Modern Electrochemistry. MacDonald & Co. Ltd. 1970, Vol. 2: 1285

[81] Armstrong R D and Firman R E. *J. Electroanal. Chem.*. 1972, 34:393

[82] Epelboin I and Keddam M. Proc. 7th Intern. Congr. Met. Corr. Rio de Janeiro, 1977, 1978

[83] Vetter K J. Electrochemical Kinetics. New York: Academic Press, 1967,762

[84] 曹楚南,王佳,林海潮. 中国腐蚀与防护学报. 1989, 9(4):261

[85] 王佳,曹楚南,林海潮. 中国腐蚀与防护学报. 1989, 9(4):271